



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

STUDIUM FÁZOVÝCH ZMĚN PŘI VÝPALU PORTLANDSKÉHO SLÍNKU

STUDY OF PHASE CHANGES DURING PORTLAND CLINKER FIRING

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Alena Pertlová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. DOMINIK GAZDIČ, Ph.D.

BRNO 2018



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

FAKULTA STAVEBNÍ

| | |
|--------------------------------|---|
| Studijní program | B3607 Stavební inženýrství |
| Typ studijního programu | Bakalářský studijní program s prezenční formou studia |
| Studijní obor | 3607R020 Stavebně materiálové inženýrství |
| Pracoviště | Ústav technologie stavebních hmot a dílců |

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

| | |
|------------------------|---|
| Student | Alena Pertlová |
| Název | Studium fázových změn při výpalu portlandského slínku |
| Vedoucí práce | Ing. Dominik Gazdič, Ph.D. |
| Datum zadání | 30. 11. 2017 |
| Datum odevzdání | 25. 5. 2018 |

V Brně dne 30. 11. 2017

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Vedoucí ústavu

prof. Ing. Miroslav Bajer, CSc.
Děkan Fakulty stavební VUT

PODKLADY A LITERATURA

Online databáze Science Direct, Web of Science, Scopus, Elsevier.

DUDA, W. H. Cement-data-book. 3., Neubearbeitete und Erweiterte Aufl. Wiesbaden: Bauverlag, 1985, 635 s. ISBN 37-625-2137-9.

LACH, V., DAŇKOVÁ, M., Mikrostruktura stavebních látek, 2. vydání, VUT Brno, ISBN 80-214-0309-8.

TAYLOR, H.F.W. Cement Chemistry. 2nd edition, published, London: Thomas Telford Publishing, 1997, 459 p., ISBN 0-7277-2592-0.

GAZDIČ, D., HÁJKOVÁ, I., MAGRLA, R. Monitoring of Calcium Sulphate Phase Transformations Using Hightemperature X-ray Diffraction, Advanced Materials Research Vols. 864-867 (2014) pp 621-624.

Cheng-xi Hu, Peng Liu, Yuan Liu, High Temperature X-Ray Diffraction Studies Of The Sample Heating Units, Procedia Engineering 24 (2011) 404 – 411.

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Cílem práce je sledování fázových změn probíhajících v průběhu výpalu surovinové moučky pro výrobu slínku pomocí vysokoteplotní RTG difrakční (HT-XRD) analýzy.

V rámci práce proveďte:

- studium podkladů teorie výpalu portlandského slínku,
- popis metody HT-XRD analýzy,
- návrh modelových surovinových mouček (min 2), tří a čtyřsložkové,
- provedení experimentu ve vysokoteplotní komoře za předem zvolených podmínek pod vedením vedoucího práce,
- vyhodnocení dosažených výsledků zahrnující detailní popis probíhajících fázových změn,
- porovnání dosažených výsledků s teoretickými podklady.

Rozsah práce cca 40 stran formátu A4 včetně příloh.

STRUKTURA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).

2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.

Vedoucí bakalářské práce

ABSTRAKT

Předkládaná bakalářská práce se zabývá sledováním fázových změn probíhajících při výpalu cementového slínku. Teoretická část je věnována studiu podkladů teorie výpalu portlandského slínku a studiu vlastností slínků jiných než portlandských, především pak moderních nízkoenergetických slínků. Zároveň je v této části popsána řada metod pro stanovení fázového složení cementového slínku, mezi nimiž je i HT-XRD analýza umožňující mimo stanovení fázového složení také sledování chování jednotlivých fází při vysokých teplotách. V experimentální části je zpracován návrh a příprava modelové surovinové moučky pro výrobu klasického portlandského cementu a surovinové moučky nízkoenergetického ternesitového slínku a provedení HT-XRD analýzy ve vysokoteplotní komoře s následným vyhodnocením dosažených výsledků a jejich porovnáním s teoretickými podklady.

KLÍČOVÁ SLOVA

Portlandský slínek, ternesit, fázové složení, HT-XRD analýza, vysokoteplotní komora

ABSTRACT

The presented bachelor thesis deals with monitoring of transformations during the burning of cement clinker. The theoretical part is devoted to the theories regarding the burning of Portland clinker and to the description of clinkers properties in general. The focus is put on the modern low-energy clinkers as well. Moreover, the thesis deals with several methods for determining the phase composition of cement clinker including HT-XRD analysis, which allows to monitor the behaviour of individual phases at high temperatures besides the determination of the phase composition. In the experimental part, there is introduced the project proposal of the model raw mixture used to produce ordinary Portland clinker and raw mixture of low-energy ternesite clinker. Furthermore, the thesis shows HT-XRD analysis done in the high temperature chamber, followed by the evaluation of results and their comparison with the theoretical background.

KEYWORDS

Portland clinker, ternesite, phase composition, HT-XRD analysis, high temperature chamber

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

Alena Pertlová *Studium fázových změn při výpalu portlandského slínku*. Brno, 2018. 44 s.
Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie
stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 24. 5. 2018

Alena Pertlová
autor práce

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala především Ing. Dominiku Gazdičovi, Ph.D. za odborné a pedagogické vedení a všem ostatním zaměstnancům ÚTHD FAST VUT, kteří mi v průběhu bakalářské práce pomohli.

OBSAH

| | |
|---|----|
| ÚVOD | 3 |
| I. TEORETICKÁ ČÁST | 4 |
| 1. Cement | 4 |
| 2. Portlandský cement..... | 4 |
| 2.1. Suroviny pro výrobu | 4 |
| 2.2. Složení surovinové moučky..... | 6 |
| 2.2.1. Hydraulický modul..... | 6 |
| 2.2.2. Silikátový modul | 6 |
| 2.2.3. Aluminátový modul..... | 7 |
| 2.2.4. Stupeň sycení | 7 |
| 2.2.5. Modul kalorický | 7 |
| 2.2.6. Modul agresivity | 8 |
| 2.3. Technologie výroby | 8 |
| 2.3.1. Suchý způsob výroby | 8 |
| 2.3.2. Mokrý způsob výroby | 8 |
| 2.4. Výpal slínku..... | 9 |
| 2.5. Skladování a mletí slínku | 11 |
| 2.6. Chemické složení portlandského cementového slínku | 11 |
| 2.6.1. Trikalciumpsilikát – ALIT – C_3S ($3CaO \cdot SiO_2$)..... | 12 |
| 2.6.2. Dikalciumpsilikát– BELIT – C_2S ($2CaO \cdot SiO_2$) | 13 |
| 2.6.3. Trikalciumaluminát – C_3A ($3CaO \cdot Al_2O_3$) | 14 |
| 2.6.4. Tetraalkaliumaluminátferit – BROWNMILLERIT (celit) – C_4AF ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$) | 14 |
| 2.6.5. Další součásti portlandského cementového slínku | 14 |
| 3. Značení a dělení cementu | 15 |
| 4. Zvláštní druhy cementů | 16 |
| 4.1. Silniční cement..... | 16 |
| 4.2. Hlinitanový cement..... | 17 |
| 4.3. Bílý portlandský cement | 17 |
| 4.4. Barevné cementy | 17 |
| 4.5. Rozpínavé cementy | 17 |
| 4.6. Portlandský cement s nízkým hydratačním teplem | 17 |
| 4.7. Síranovzdorné cementy | 18 |

| | | |
|--------|---|----|
| 4.8. | Vysokohodnotné cementy | 18 |
| 4.9. | Bezsádrcové cementy | 18 |
| 4.10. | Cementy s vysokými počátečními pevnostmi | 18 |
| 5. | Další typy cementových slínků | 18 |
| 5.1. | Alit-yeelimitický cementový slínek | 18 |
| 5.2. | Belitický cementový slínek | 19 |
| 5.2.1. | BSA cementy | 21 |
| 5.2.2. | CFAB cementy | 21 |
| 5.2.3. | BCT cementy | 22 |
| 5.3. | CSA cementy | 22 |
| 6. | Ekologie výroby cementu | 23 |
| 7. | Výroba cementu v České republice | 24 |
| 8. | Stanovení fázového složení slínků | 26 |
| 8.1. | Rentgenová difrakční analýza (XRD) | 27 |
| 8.1.1 | HT-XRD..... | 27 |
| 8.2. | Mikroskopické metody | 29 |
| 8.2.1. | Optická mikroskopie | 29 |
| 8.2.2. | Kvantitativní mikroskopická fázová analýza..... | 30 |
| 8.2.3. | Elektronová mikroskopie | 31 |
| II. | EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 32 |
| 1. | CÍL | 32 |
| 2. | Metodika | 32 |
| 3. | Postup prací | 32 |
| 4. | Vyhodnocení | 35 |
| | DISKUZE A ZÁVĚR | 39 |
| | POUŽITÁ LITERATURA | 41 |
| | SEZNAM OBRÁZKŮ..... | 44 |
| | SEZNAM TABULEK..... | 44 |

ÚVOD

Pokud chceme z dílčích částí vytvořit celek, je potřeba užití spojující složky, tedy pojiva. Pojivem se rozumí organická nebo anorganická hmota, chemicky aktivní, která umožňuje spojení menších částic ve větší celky. Ve stavebnictví se užívá maltovin, což jsou prášková pojiva, vyráběná tepelným zpracováním přirozených surovin, které po smíchání s vhodným množstvím vody hydratují a vytváří pevnou strukturu. Rozdělujeme je na vzdušné a hydraulické.

Vzdušné maltoviny tvrdnou a jsou stálé pouze na vzduchu, patří sem například vzdušné vápno nebo Sorelova hořečnatá maltovina. Hydraulické maltoviny tvrdnou a jsou stálé jak na vzduchu, tak i ve vodě, patří k nim především hydraulické vápno a cement. Nejčastěji se pak cementem rozumí cement portlandský, který vznikl v průběhu mnoha staletí. Nejprve se však vypaloval ve vápenických pecích pod teplotu slinutí. Až postupem času se teplota výpalu zvyšovala společně se zkvalitňováním výroby, což vede k dokonalé tvorbě slínkových minerálů.

Fázové složení slínku a jeho vliv na vlastnosti se začal popisovat až na počátku 19. století zpočátku pomocí světelné mikroskopie, až později se začaly rozvíjet různé fyzikální a fyzikálně-chemické metody. Jednou z nejdůležitějších je rentgenová difrakční analýza (XRD), která umožňuje velmi rychlé a kvalitativní zhodnocení finálního produktu.

V posledních letech dochází ke zdokonalování přístrojů a rozvoji doplňujících zkoušek, které například zahrnují využití vysokoteplotní komory HTK (high temperature chamber), která umožňuje XRD analýzu za současného zvyšování, popř. snižování teploty. Vysokoteplotní XRD analýza poskytuje velmi rychlý výsledek během krátké doby a díky tomu se dá modelovat, odzkoušet a analyzovat produkt v laboratorních podmínkách pro aplikaci a přínos k výrobě přímo v cementárnách.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1. Cement

Cement je jemně mleté anorganické pojivo s hydraulickými vlastnostmi. Tj. při smíchání s vodou vytváří plastickou látku, která tuhne, tvrdne a nabývá pevnosti za současné změny fázového složení. Je stálá jak na vzduchu, tak i ve vodě. [1]

2. Portlandský cement

Výroba portlandských cementů se na celém světě stále zvětšuje vzhledem k jejich výhodným vlastnostem. Svůj název získal podle barevné a pevnostní podobnosti s portlandským kamenem, jehož se velmi často používalo ke stavebním účelům na počátku 19. století, kdy si jeho výrobu nechal patentovat Joseph Asphdin.

Z technologického hlediska lze portlandský cement popsat jako maltovinu, kterou vyrábíme pálením směsi vápence a jílu, nebo zahříváním jiných směsí materiálů s podobným složením a dostatečnou reaktivitou až do slinutí surovin. Následným rozemletím slínku získáme jemnou reaktivní moučku. [2–4]

2.1. Suroviny pro výrobu

Portlandský cementový slínek obsahuje poměr čtyř hlavních oxidů – CaO , SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 . Je to komplexní vícefázový materiál a jeho vlastnosti se odvíjí od technologie slinování, ale především ze složení výchozí surovinové moučky. Suroviny proto musí vykazovat a splňovat vlastnosti, obsah chemických prvků a dalších součástí, které jsou nezbytné pro proces spalování a mohou ovlivnit proces výroby a kvalitu slínku. [6] [8]

Suroviny nezbytné pro výrobu portlandského cementového slínku lze rozdělit do tří hlavních skupin.

- základní složky
- doplňující a korigující složky
- zušlechťující složky

Mezi základní suroviny patří vápenaté složky a jílové složky. Nejvhodnější jsou pro výrobu slínku snadno melitelné vápence obsahující více než 75 % hm. CaCO_3 . Takovéto vápence obsahují hydraulické složky SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 , případně další sloučeniny zpravidla v podobě jílových minerálů. Nehomogenní vápence je nutné velmi jemně mlít a dostatečně homogenizovat, aby se zvýšila jejich reaktivita. Vedle vápenců se používají další látky označované jako zeminy. Jsou to různé druhy jílu, břidlice, lupky, slíny, hlíny a další. Jestliže je používán vápenec vysokoprocenní, je potřeba provádět korekci výše zmíněnými zeminami. Pokud je naopak hlavní složkou tato zemina, korekce se provádí vysokoprocenním vápencem.

Namísto vápenců jsou velmi zřídka jako vápenaté složky využívány vysokopecní strusky, ty jsou však špatně melitelné a mohou obsahovat některé nežádoucí škodliviny v podobě síranů, alkálií aj. [2] [5] [7]

Avšak základní suroviny často neobsahují dostatečné množství některého z hydraulických oxidů a v takovém to případě se využívá složek doplňujících a korigujících. Nejčastěji se pak provádí doplnění Fe_2O_3 přidavkem kyzových odprašků nebo železných rud. Nedostatek Al_2O_3 korigujeme přidavkem bauxitu nebo jiné látky bohaté na tento oxid. Nedostatečné množství SiO_2 se projevuje velmi sporadicky a v tomto případě je řešením přidavek spongilitu nebo jemného křemičitého písku, který má však nižší reakční schopnost v pevném stavu v porovnání s jílovými minerály.

Poslední součástí jsou látky přidávané v malém množství, které zlepšují slinutí nebo jiné vlastnosti slínku, zušlechťují ho. Jsou to různé látky zvyšující reaktivitu surovinové směsi, intenzifikátory, mineralizátory a legující přísady. Tyto látky nejčastěji spadají do skupiny fluoridů nebo fluorosilikátů, jedním z nejčastěji užívaných je pak CaF_2 , který se podílí na snížení teploty výpalu v průměru o 100

°C a zároveň vykazuje příznivý vliv na vznik alitu (C_3S) se simultánním potlačením tvorby belitu (β - C_2S). Jako přísada, která pozitivně ovlivňuje výrobu slínku, se používá i sádrovec ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Ten snižuje teplotu výpalu, podporuje tvorbu alitu a zlepšuje melitelnost slínku. [2] [7]

2.2. Složení surovinové moučky

Poměry daných hydraulických oxidů v portlandském slínku byly stanoveny empiricky na základě dlouhodobých zkušeností. Surovinové směsi se při sestavování řídí některými moduly, ze kterých lze vyvodit určité vlastnosti. V těchto modulech jsou hydraulické oxidy označeny písmenem a jsou uváděny v hmotnostních procentech, $CaO = C$, $SiO_2 = S$, $Al_2O_3 = A$, $Fe_2O_3 = F$. [2]

2.2.1. Hydraulický modul

Hodnota hydraulického modulu se pohybuje v rozmezí 1,9 až 2,1 u dobrých cementů. Cementy s modulem nižším než 1,7 vykazují nízkou pevnost, na stranu druhou cementy s modulem větším než 2,4 jsou objemově nestálé. Zároveň se vyznačují větším obsahem alitu a C_3A , tím vyžadují vyšší teplotu výpalu. Jsou typické větším hydratačním teplem, vyššími počátečními pevnostmi a sníženou odolností proti působení agresivních látek. [2]

$$M_H = \frac{C}{S+A+F} \quad (1)$$

2.2.2. Silikátový modul

Pro normální typy portlandského slínku kolísá silikátový modul obvykle v rozmezí 1,7 až 2,7. Tento modul řídí podíl křemičitých fází ve slínku. Při jeho zvýšení se snižuje podíl taveniny při jakékoli teplotě výpalu, čímž se slínek hůře vypaluje. Cementy z nich vyrobené mají delší dobu tuhnutí a tvrdnutí, avšak proti tomu mají při nezměněném hydraulickém modulu větší odolnost proti působení agresivních látek. [2–3]

$$M_S = \frac{S}{A+F} \quad (2)$$

2.2.3. Aluminátový modul

Aluminátový nebo též hlinitanový modul uvádí poměr hlinitanu k feritové fázi slínku. Významně ovlivňuje vlastnosti cementu a také určuje množství taveniny vytvořené při relativně nízkých teplotách. Nejčastěji nabývá hodnot 1,5 až 2,5. U bílých cementů je pak větší než 8 a naopak nejmenší hodnoty 0,64 nabývá u tzv. brownmilleritických cementů nebo též ferrari cementů. [2–3]

$$M_A = \frac{A}{F} \quad (3)$$

2.2.4. Stupeň sycení

Směsi, které mají stupeň sycení větší než 1, obsahují velké množství volného vápna, které může přetrvat bez ohledu na dalším zpracování. Pro moderní slínky jsou typické hodnoty 0,92 až 0,98, v tomto rozsahu je dosažitelný maximální obsah alitu. Na základě dlouhodobých zkušeností byl stupeň sycení několikrát upraven. [2] [5] [7]

Stupeň sycení dle Kühla

$$S_S = \frac{CaO}{2,8 \cdot SiO_2 + 1,65 \cdot Al_2O_3 + 0,35 \cdot Fe_2O_3} \quad (4)$$

Stupeň sycení dle Kühla

$$S_{SK} = \frac{CaO}{2,8 \cdot SiO_2 + 1,1 \cdot Al_2O_3 + 0,7 \cdot Fe_2O_3} \quad (5)$$

Stupeň sycení dle Lea-Parkera:

$$S_{SLP} = \frac{CaO}{2,8 \cdot SiO_2 + 1,18 \cdot Al_2O_3 + 0,65 \cdot Fe_2O_3} \quad (6)$$

2.2.5. Modul kalorický

Modul kalorický lze popsat i jako modul vývinu tepla. Standardně dosahuje hodnot 0,3 až 1,8. Vyjadřuje poměr minerálů s vysokým hydratačním teplem vůči minerálům s hydratačním teplem nízkým. [2] [5]

$$M_K = \frac{C_3S + C_3A}{C_2S + C_4AF} \quad (7)$$

2.2.6. Modul agresivity

U portlandských cementů má být modul agresivity větší než 0,3. Uvádí poměr oxidů odolnějších vůči agresivním prostředím a méně odolných chemickým vlivům. [2] [5]

$$M_{ag} = \frac{S+F}{C+A} \quad (8)$$

2.3. Technologie výroby

Technologie výroby portlandského slínku je rozdělena dle způsobu na suchý a polosuchý výrobní proces, mokrý a polomokrý výrobní proces. Správné zpracování je důležité pro dosažení konzistentního chemického složení a následný výpal tak, abychom získali kvalitní produkt. [8]

2.3.1. Suchý způsob výroby

Suroviny v kontrolovaném množství se rozemelou a smíchají dohromady, aby vytvořily homogenní směs s požadovaným chemickým složením. Suroviny se melou na jemný prášek a zároveň se suší, přičemž se využívá především spalin v peci anebo chladnějšího odváděného vzduchu. U surovin s relativně vysokou vlhkostí nebo u předehřívání může být potřeba přídavná pec, která zajistí další teplo. Rozdělení a velikost částic produktu opouštějícího mlecí proces má velký význam pro následný proces slinování. Požadovaných parametrů je dosaženo použitím vhodného separátoru. [8]

2.3.2. Mokrý způsob výroby

Mletí za mokra se používá pouze v kombinaci s mokkými nebo polomokkými pecními systémy. Suroviny se melou s přídavkem vody za vzniku kalu. Mokrý způsob výroby se upřednostňuje obvykle u surovin s vlhkostí větší než 20 %. Pokud je materiál dostatečně jemný, prochází sítí ve stěně mlýnu a je čerpán do zásobníku. Aby bylo dosaženo požadované jemnosti kalu, je obvykle nutné další mletí, zejména pokud je potřeba přidat další surovinu jako písek.

Surovinová moučka nebo kaše opouštějící proces mletí vyžaduje další míchání nebo homogenizaci, aby se dosáhlo optimální konzistence surovinové

směsi, než bude přiváděna do pece. Surovinová moučka je skladována v silech, kaše pak v nádržích nebo silech. [8]

2.4. Výpal slínku

Portlandský slínek je konečným produktem komplexní technologie, která výpalem suroviny převádí na kalcium-silikátové, kalcium-aluminátové nebo kalcium-ferritové fáze. Během výpalu je nutné vzít v úvahu i složení použitého paliva, které může vnášet nežádoucí nečistoty. Reakce probíhající při výrobě lze rozdělit na hlavní a vedlejší, přičemž vedlejší reakce dávají vzniknout méně důležitým sloučeninám ba dokonce vlivem nečistot sloučeninám nežádoucím. Hlavní reakce probíhají v po sobě jdoucích stádiích, která se zároveň překrývají.

První stádium lze označit jako stádium předehtřívací, kdy dochází k uvolnění vody. Nejprve při teplotě do 200 °C dochází k uvolnění vody volně vázané v sušícím pásmu pece a pak za vyšších teplot dochází k úniku vody vázané chemicky či fyzikálně v různých jílových minerálech. Dochází k přeměně β -křemene na α -křemen. Případně se začínají spalovat organické látky přítomné v surovinové směsi.

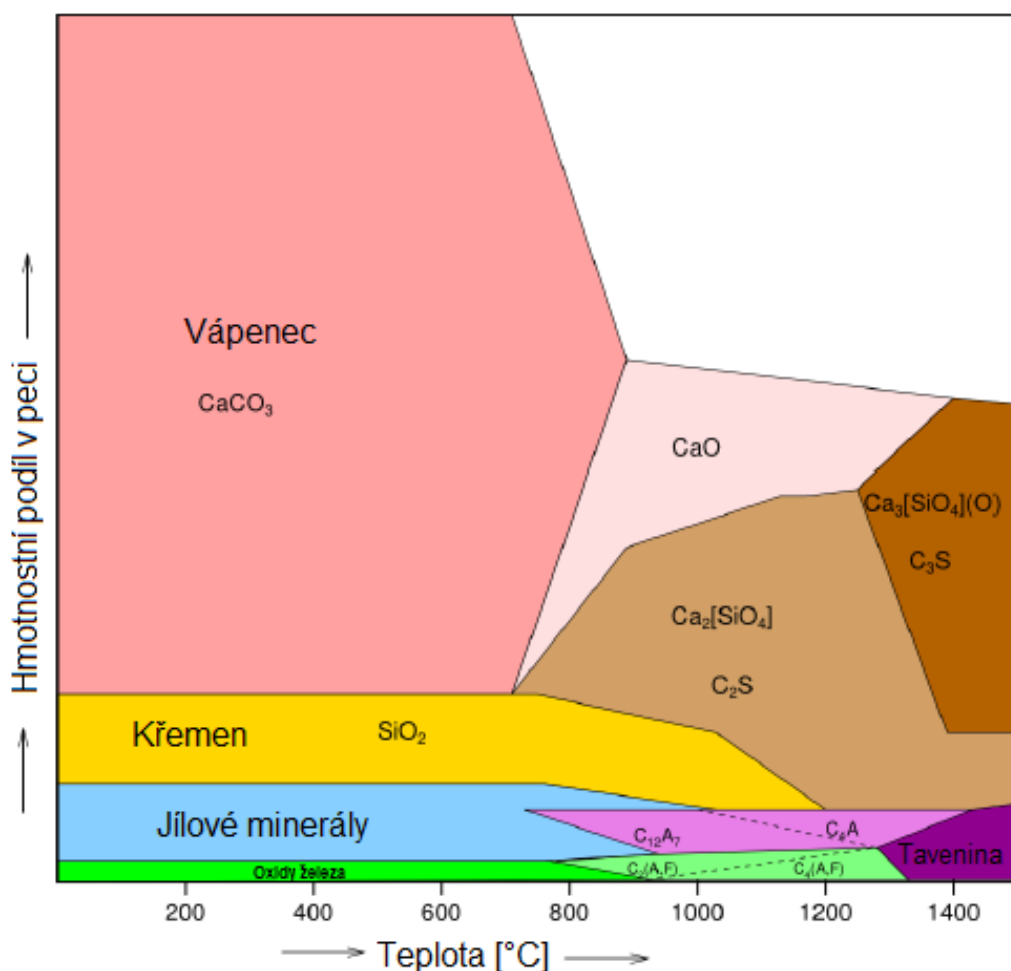
V dalším stádiu, které lze označit jako stádium kalcinace, dochází při teplotách nad 750 °C k rozkladu vápence, což probíhá velmi rychle asi při teplotách 900 °C až 1200 °C. Vzniká aktivní CaO a reaguje v tuhém stavu s hydraulickými oxidy. Vzniká zejména β -C₂S, CA a C₂F. Za těchto teplot je však rychlost reakcí malá, je to především dáno tím, že dodávané teplo se ve větší míře spotřebuje na rozklad vápence.

Teprve za teplot vyšších než 1200 °C, kdy lze stadium označit jako exotermické nebo také stadium suchého slinování, dochází k reakcím CaO s hydraulickými oxidy mnohem rychleji. Při vzniku křemičitanů, hlinitanů a železitanů dochází k exotermním reakcím, při kterých se uvolňuje teplo. V tomto stádiu vznikají především minerály β -C₂S, C₃A₅, C₃A a C₄AF.

Za teplot převyšujících 1300 °C dochází k tvorbě taveniny, nejdříve z C₃A, C₄AF, CaO a MgO a později do ní částečně přechází i C₂S, které v tavenině reaguje s volným CaO za vzniku C₃S. Přitom pokračuje tvorba dalších slínkových

minerálů. Toto stádium se při teplotách 1300 °C až 1450 °C označuje jako stádium taveninového slinování. Rychlost reakcí je mimo uvedené teploty ovlivňována i druhem a jemností vstupních surovin, ale případně i přidavkem přísad, které snižují teplotu slinutí a zároveň ovlivňují též stabilitu vzniklých minerálů.

Posledním, ale neméně důležitým stádiem je stádium chlazení. Jeho hlavním cílem je, aby se minerály a taveniny vzniklé při výpalu přeměnily, v co nejmenší míře na jiné minerály nebo ve stejné minerály stabilnější modifikace. Slínek je nutné po výpalu velmi rychle ochladit a tím zafixovat fáze v jejich vysokoteplotní formě. Mikrostruktura po ochlazení má významný vliv na hydraulické vlastnosti slínku, protože dva slínky se stejným chemickým složením mohou mít odlišnou mikrostrukturu, a tedy i velmi různé vlastnosti. [2] [6]



Obr. č. 1: Vznik základních slínkových minerálů v závislosti na teplotě výpalu [23]

2.5. Skladování a mletí slínku

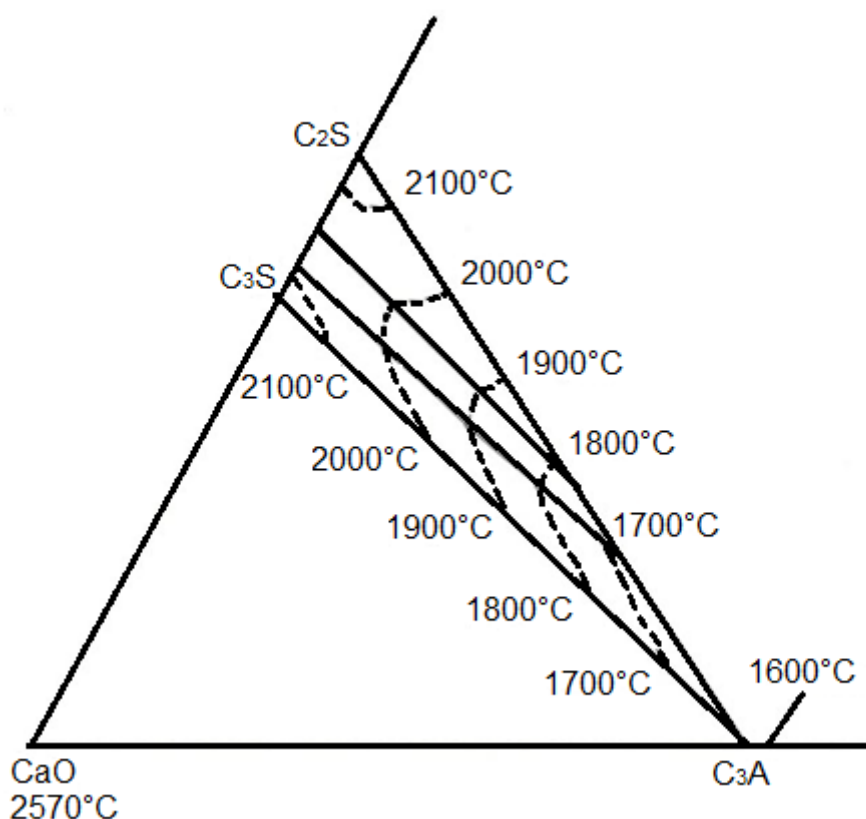
Slínek a jiné složky cementu jsou skladovány v silech nebo uzavřených prostorech, v případě větších zásob se lze uchýlit i ke skladování na volném prostranství, jestliže jsou přijata opatření proti tvorbě prachu a klimatickým podmínkám. Nejčastěji se pak slínek skladuje v podélném skladu s gravitačním vyprazdňováním, v kruhovém skladu s gravitačním vyprazdňováním, v silech pro zásoby s dlouhou životností a slínkových skladovacích dómech. [8]

Dalším krokem je mletí společně s přidavkem optimálního množství síranů ve formě sádrovce $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, anhydritu CaSO_4 či sádry $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Dnes se převážně používá energosádrovec, který vzniká jako průmyslový odpad v elektrárnách.

U směsných cementů pak dochází k přidání dalších složek jako granulovaná vysokopeční struska, popílek, pucolány a jiné. Tyto složky mohou být pomleté společně se slínkem nebo se melou zvlášť, pokud je to žádoucí. Druh mlecího procesu se odvíjí od typu vyráběného cementu. Nejčastější pak bývá mletí v uzavřeném cyklu, kde se cement s požadovanou jemností může oddělit a hrubý materiál se vrací do mlýna. [6] [8]

2.6. Chemické složení portlandského cementového slínku

Jak je již zmíněno v kapitole 2.1. Suroviny pro výrobu, portlandský slínek je komplexní vícefázový materiál, jeho vlastnosti se odvíjí od technologie slinování, ale především složení výchozí surovinové moučky, která společně s přimílaným síranem vápenatým dává vzniknout slínkovým minerálům. Výsledný slínek je pak směsí dvou silikátových krystalických fází C_3S (alit), C_2S (belit), zároveň do jisté míry krystalické fáze obsahující C_3A a C_4AF (brownmillerit) a nečistot jako je MgO (periklas), vypálené CaO (vápno) a sírany alkalických kovů. [6]

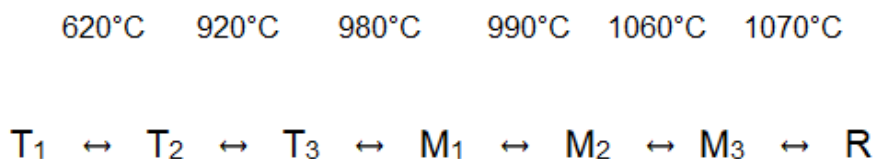


Obr. č. 2: Oblast koexistence C_3S , C_2S a C_3A v ternárním diagramu soustavy $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$ [6]

2.6.1. Trikalciúmsilikát – ALIT – C_3S ($3CaO \cdot SiO_2$)

C_3S neboli alit je hlavní složkou slínku, neboť jeho množství je obvykle vyšší než 60 %. Jeho vlastnosti výrazně ovlivňují vlastnosti cementového slínku a betonu z něj vyráběného. Dosahuje vysokého hydratačního tepla a to až $500 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, na stupni hydratace alitu jsou pak závislé pevnosti cementové pasty a betonu, a proto je často žádoucí urychlení hydratace přidavkem anorganických sloučenin. Alit je velmi reaktivní s rychlým růstem pevností, zejména počátečních.

Je stabilní sloučeninou při teplotách v rozmezí $1250\text{--}1900^\circ\text{C}$, ale může být stabilní i za normální teploty díky začlenění substitučních iontů z MgO , FeO či C_3A . Pak se může nacházet v několika modifikacích, a to v soustavě monoklinické, triklinické a romboedrické. V komerčních slíncích je alit nejčastěji přítomný jako M_1 nebo M_2 . [2] [3] [7]

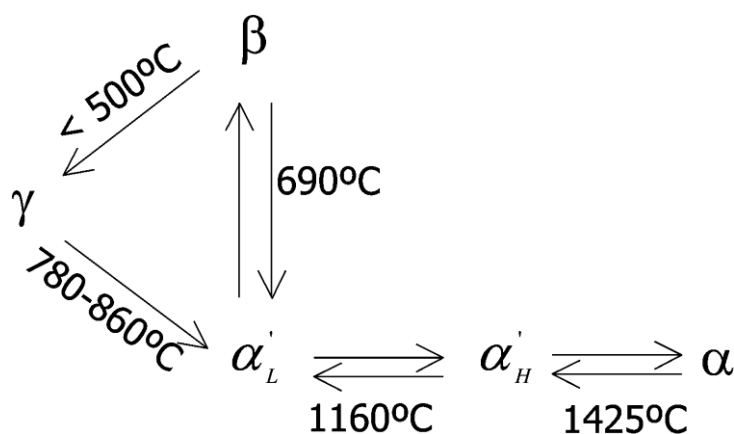


(T – triklinická, M – monoklinická, R – romboedrická)

Obr. č. 3: Modifikační přeměny alitu v závislosti na teplotě výpalu [3]

2.6.2. Dikalciumsilikát– BELIT – C_2S ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)

Vedle alitu je další důležitou složkou portlandského slínku C_2S neboli belit. Ve slínku se objevuje v různých modifikacích tuhých roztoků. Jsou to modifikace α , α' , β a γ . Modifikace α - C_2S je stálá při teplotách vyšších než 1420°C . Při pomalejším chlazení přechází do fází α' a β , případně při pomalém chlazení pod 675°C přechází do γ - C_2S , který je pro své nízké hydraulické vlastnosti nežádoucím, proto je nutné rychlé chlazení slínku nebo přidání mineralizátorů do surovinové směsi. Dosahuje nižšího hydratačního tepla $250 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, které se uvolňuje velmi pozvolna. Vyznačuje se zároveň pomalejší hydratací a tím pomalejším nárůstem pevností. [2] [7]



Obr. č. 4: Modifikační přeměny belitu v závislosti na teplotě [31]

2.6.3. Trikalciumaluminát – C_3A ($3CaO \cdot Al_2O_3$)

Z hlinitanů zaujímá značné místo ve slínku C_3A , v malém množství pak CA , CA_2 , C_3A_5 , C_5A_3 a další. C_3A krystalizuje v soustavě kubické a tvoří tmavou mezerní hmotu. Má velký vývin hydratačního tepla až $1340 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, vyznačuje se výrazně rychlým tuhnutím a tvrdnutím. Proto se k jemně mletým slínkům s vysokým obsahem C_3A přidává větší množství sádrovce, neboť v přítomnosti vápna a absenci, či nedostatku sádrovce dochází k reakci za vzniku C_4AH_{13} , což vede k falešnému tuhnutí cementu. V přítomnosti sádrovce pak reakcí vzniká ettringit ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$, zkráceně $C_6A\hat{S}_3H_{32}$), který později přechází v monosulfát ($C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$, zkráceně $C_4A\hat{S}H_{12}$). [2] [7]

2.6.4. Tetraalkaliumaluminátferrit – BROWNMILLERIT (celit) – C_4AF ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$)

Aluminoferitová fáze C_4AF označována též jako brownmillerit nebo celit je pevným roztokem C_2A a C_2F . Mezi krystaly alitu a belitu nebo jejich shluky tvoří sklovitou fázi, která se jeví jako světlá, a proto se nazývá světlá mezerní hmota. Reaktivita se zvyšuje se zvyšujícím se poměrem A/F . Příznivě ovlivňuje objemové stálosti hořečnatých portlandských cementů, má nízké hydratační teplo $420 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ a vyznačuje se pomalejším růstem pevností. [2] [7]

2.6.5. Další součásti portlandského cementového slínku

Vedle těchto hlavních složek dále portlandský cementový slínek obsahuje i různé množství skelné fáze (2–25 %), která je považována vedle C_3A za součást tmavé mezerní hmoty. Její součástí může být i nevykrystalizovaný MgO , který bývá přítomný i volný v podobě periklasu. Vedle volného MgO bývá přítomné i volné vápno CaO v množství kolem 1 %, vyšší množství by pak mohlo způsobit objemové změny v průběhu tuhnutí cementu v důsledku pozdější hydratace. Někdy se pak ke složkám, které portlandský cementový slínek obsahuje, počítá i nerozpustný zbytek. [2] [7]

Tab. č. 1: Základní složky portlandského cementového slínku [8]

| | Název | Vzorec zkrácený | Slovní označení | Rozmezí obsahu [%] | Typický obsah [%] |
|---------------|----------------------------|-------------------|-----------------------|--------------------|-------------------|
| Hlavní složky | Trikalciumsilikát | C ₃ S | Alit | 40–80 | 60–65 |
| | Dikalciumsilikát | C ₂ S | Belit | 10–50 | 15–20 |
| | Tetrakalciumaluminátferrit | C ₄ AF | Brownmillerit (celit) | 0–15 | 10 |
| | Trikalciumaluminát | C ₃ A | - | 0–20 | 10 |
| Nečistoty | Oxid hořečnatý | MgO | Periklas | 0–5 | 2 |
| | Oxid vápenatý | CaO | Volné vápno | 0–3 | 1 |

3. Značení a dělení cementu

Cement podle normy ČSN EN 197-1 označovaný jako CEM, musí být při smíchávání s kamenivem, vodou a vhodném dávkování schopný výroby betonu nebo malty, která si zachovává svou zpracovatelnost po dostatečně dlouhou dobu a po ní definované doby dosahují požadované pevnosti a také dlouhodobou stabilitu objemu. [1]

Podle složení jsou cementy rozděleny do pěti hlavních skupin značených římskými číslicemi I až V.

Tab. č. 2: Značení druhů cementu dle směsnosti [1]

| Označení cementu | Druh cementu |
|------------------|---------------------------|
| CEM I | Portlandský cement |
| CEM II | Portlandský směsný cement |
| CEM III | Vysokopecní cement |
| CEM IV | Pucolánový cement |
| CEM V | Směsný cement |

Na základě požadavků normalizované pevnosti cementu, což je pevnost v tlaku stanovená podle ČSN EN 196-1 po 28 dnech uváděná v MPa, se rozeznávají tři třídy normalizované pevnosti. Dále se určuje třída počáteční pevnosti, N s normálními počátečními pevnostmi a R s vysokými počátečními pevnostmi. [1]

Tab. č. 3: Dělení cementu dle pevnostní třídy a požadavky na mechanické vlastnosti uvedené jako charakteristické hodnoty [1]

| Třída pevnosti | Pevnost v tlaku [MPa] | | | |
|----------------|-----------------------|-------------|-----------------------|-------------|
| | Počáteční pevnost | | Normalizovaná pevnost | |
| | 2 dny | 7 dnů | 28 dnů | |
| 32,5 N | - | $\geq 16,0$ | $\geq 32,5$ | $\leq 52,5$ |
| 32,5 R | $\geq 10,0$ | - | | |
| 42,5 N | $\geq 10,0$ | - | $\geq 42,5$ | $\leq 62,5$ |
| 42,5 R | $\geq 20,0$ | - | | |
| 52,5 N | $\geq 20,1$ | - | $\geq 52,5$ | - |
| 52,5 R | $\geq 30,0$ | - | | |

Normalizované označení cementu uvádí druh cementu, obsah a druh hlavních složek, pevnostní třídu a třídu počáteční pevnosti. [1]

4. Zvláštní druhy cementů

Do této skupiny cementů patří takové cementy, které mají speciální vlastnosti i díky specifickému složení slínku.

4.1. Silniční cement

Silnice, dálnice, ale i například letištní plochy jsou vystavované velkému dynamickému namáhání, proto je nutné při jejich výrobě použití cementu, který vyhoví řadě kritérií. Musí vykazovat zvýšenou mrazuvzdornost, malou smrštitelnost, nízké opotřebení a velký modul pružnosti. Zásadní je obsah C_3A , jehož množství nesmí překročit 8 %, zároveň obsah SO_3 nesmí překročit 3,5 %. [7]

4.2. Hlinitanový cement

Hlinitanový cement se vyrábí pálením nebo tavením směsi bauxitu a vápence. Představuje pojivo rychletvrdnoucí s vysokými počátečními pevnostmi. V dnešní době se hlinitanový cement nesmí používat, protože bylo zjištěno, že konstrukce vlivem různých teplot a vlhkosti ztrácejí časem pevnost a rozpadají se. To je způsobeno tzv. konverzí, kdy dochází k přeměně hydratovaných slínekových minerálů. [7]

4.3. Bílý portlandský cement

Bílého cementu se hojně využívá především pro architektonické účely, k úpravě vnějšího povrchu staveb, v sochařství a k ozdobným betonářským pracím. Zároveň se ve směsi s bílým křemičitým pískem a vápnem používá k přípravě omítkových směsí. Bílého zbarvení cementu se dosahuje minimálním množstvím Fe_2O_3 , jehož celkový obsah by neměl převýšit 0,15 %. [7]

4.4. Barevné cementy

Barevné cementy se vyrábějí k architektonickým účelům při užití bílých cementů přidáním barvy a pigmentů. [7]

4.5. Rozpínavé cementy

Takovéto cementy využívají reakcí, které způsobují zvětšení objemu. Jejich hlavními produkty jsou ettringit, portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) a brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Nejvíce se využívá k expanzi vápenatých aluminátů. [7]

4.6. Portlandský cement s nízkým hydratačním teplem

Cementy s nízkým hydratačním teplem se využívají u staveb masivních vodních přehrad i mohutných betonových bloků. U masivních staveb se hydratační teplo může akumulovat a přetrvávat několik let a v průběhu chladnutí vzniká vnitřní pnutí, které vede k tvorbě trhlin. Vyznačují se sníženým obsahem C_3A a C_3S , které mají vysoké hydratační teplo. [7]

4.7. Síranovzdorné cementy

Pro konstrukce umístěné v prostředí obsahujícím sírany je nezbytné využívat cementů takových, u nichž nebude docházet k síranové korozi. Při síranové korozi vzniká především ettringit, který se rozpíná. Při jejich výrobě se nesmí přidávat žádné vedlejší nebo speciální přísady. [7]

4.8. Vysokohodnotné cementy

U vysokohodnotných cementů se vyžadují vysoké konečné pevnosti, protože konstrukce z něj vyráběné musí snést velké zatížení. Vyrábí se z kvalitního slínku s velkým obsahem C_3S a dostatkem jemných podílů s dostatečným aktivním povrchem. [2]

4.9. Bezsádrovcové cementy

Sádrovec je v tomto cementu nahrazen lignosulfanem sodným nebo vápenatým. Výhodou oproti portlandskému cementu je rozdílné fázové složení a mikrostruktura tmele vznikajícího hydratací. Je zjevná absence ettringitu, dosahuje se vyšších pevností hlavně v počátku hydratace. [7]

4.10. Cementy s vysokými počátečními pevnostmi

Pojiva s vysokou počáteční vazností rozdělujeme do tří skupin: Cementy s vysokým obsahem alitu, modifikovaná bezsádrovcová pojiva a pojiva obsahující kalcium-sulfoalumináty. [7]

5. Další typy cementových slínků

Výroba portlandského cementového slínku je vysoce energeticky náročná a vedlejším produktem je velké množství emisí CO_2 , proto se v poslední době přistupuje k vývoji a aplikaci slínků s odlišným mineralogickým složením. Zároveň je snaha o vývoj slínků s lepším vývojem například počátečních pevností při zachování vysokého obsahu portlanditu $Ca(OH)_2$. [11] [13]

5.1. Alit-yeelimitický cementový slínek

Yeelimit ($3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$, zkráceně $C_4A_3\hat{S}$) je minerál s rychlou hydratací, vysokými počátečními pevnostmi a malými objemovými změnami. Pro

tyto vlastnosti byl vytvořen alit-yeelimitický slínek přidáním yeelimitu do portlandského slínku. Avšak zatímco velké množství alitu se začíná tvořit při teplotě 1400 °C, yeelimit se při teplotě 1350 °C rozkládá. Chceme-li umožnit existenci obou minerálů, existují dvě metody, kterými toho lze dosáhnout. První metoda využívá opětovný ohřev, což umožňuje vyšší obsah yeelimitu než alitu a druhá využívá přídavku malého množství fluoritu do surovinové směsi, což umožňuje přítomnost obou minerálů při teplotě mezi 1250 °C a 1300 °C.

Yeelimit dává vlastnosti důležité hlavně v počátku hydratace, kdy k ní dochází rychleji, dosahujeme vyšších počátečních pevností a méně trhlin v cementovém tmelu v porovnání s portlandským cementovým slínkem. Dále kompenzuje srážení způsobené hydratací, zatímco alit přispívá spíše z dlouhodobého hlediska.

Variabilita výsledného slínku a absence určitých standardů omezují aplikaci těchto slínků, přesto se v poslední době velice rozšířili především v Číně a lákají pozornost vědců. Zajímavá je nižší emise CO₂ a spotřeba energie při spalování a mletí. [9–11]

5.2. Belitický cementový slínek

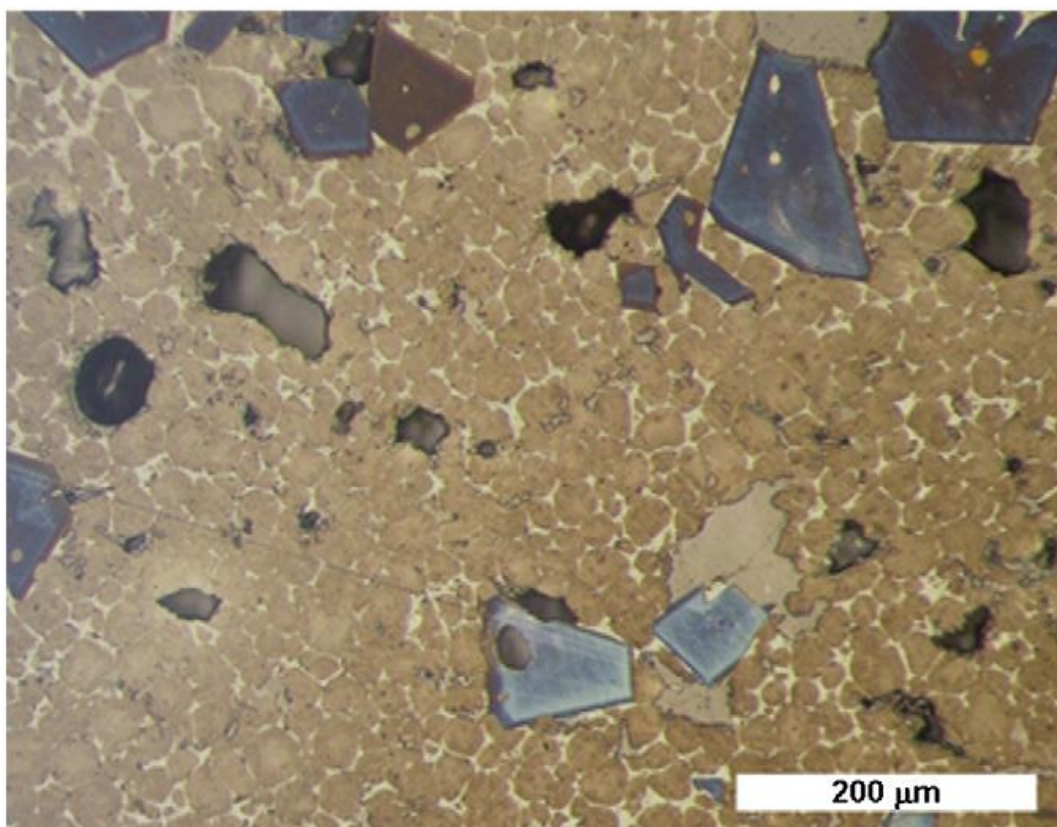
Výzkum a výroba hydraulicky aktivních nízkenergetických cementů bohatých na belit je velmi aktuální a pro budoucnost cementových pojiv vysoce perspektivní. Nízkenergetická náročnost na výrobu přispívá ke snížení celkových nákladů oproti výrobě portlandského cementového slínku, zároveň snižuje dopad na životní prostředí redukcí emisí CO₂, protože takovéto slínky vyžadují nižší množství CaO, tím i méně CaCO₃ jako vstupní suroviny a výpal probíhá za nižších teplot. Zároveň se sníží stupeň sycení.

Belit je v portlandském slínku méně hydraulicky aktivní než alit, ale přispívá významně k vlastnostem dlouhodobějším. To nás přivádí k potřebě stabilizovat při výrobě hydraulicky aktivní formu belitu například chemicky pomocí vhodných přísad, v poslední době se také využívá přetavovací reakce.

Principem chemické aktivace je tvorba slínku se zvýšeným poměrem CaO:SiO₂ ve struktuře o substituci skupin SiO₄ skupinami SO₄ (zkráceně Š).

SO_3^- značně snižuje viskozitu a povrchové napětí taveniny slínku, oddaluje tvorbu alitu a celkově snižuje jeho obsah, nebo zcela blokuje jeho vznik. Mimo to podporuje tvorbu samotného belitu a vstupuje do části jeho struktury. Cementy bohaté na belit, nejčastěji pak belit-sulfoaluminátové cementy, jsou vyráběny při nízké teplotě cca 1300 °C až 1350 °C. Takové cementy mohou být užitečné, ale jejich hydraulická aktivita je nižší než u běžného portlandského cementového slínku, zejména v počátku hydratace, a navíc vysoký obsah síranů omezuje jejich pole použití. Z tohoto důvodu by měly být doplněny dalšími sloučeninami. Přítomnost různého množství stabilizátorů v mřížce belitu vede k tvorbě pevných roztoků. Zkoumán byl například přídavek sloučenin K_2O , Na_2O , SO_3 , B_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 a BaO .

U přetavovací reakce dochází k rekrystalizaci belitu. Další možností výroby je pak metoda solgel. Tyto metody jsou mimo současné možnosti průmyslové výroby. [12–13]



Obr. č. 5: Mikrostruktura cementového slínku bohatého na belit [12]

Typickými zástupci cementů s vysokým obsahem belitu jsou:

- BSA – Belitické sulfoaluminátové cementy
- CFAB – Ferroaluminátové belitické cementy
- BCT – Belit kalciumsulfoaluminát ternesit

5.2.1.BSA cementy

Belitické sulfoaluminátové cementy obsahují velké množství belitu a menší množství yeelimitu. Produkce těchto cementů vyžaduje méně hliníku a umožňuje tak užití vedlejších průmyslových produktů, které mohou nahradit bauxit. Zároveň se jako vstupní surovina mohou použít některé průmyslové odpady s obsahem síranů. Spotřeba vápence klesá a tím i produkce emisí CO₂. BSA cementy jsou snadno melitelné.

Při hydrataci BSA cementů vzniká mnohem nižší množství portlanditu než při hydrataci běžného portlandského cementu. Tím se výrazně snižuje množství portlanditu pro pucolánovou reakci, z čehož se dají vyvodit dva důsledky.

1. Vlastnosti charakteristické pro BSA cementy trpí v důsledku nedostatečné pucolánové reakce během vzniku hydratačních produktů v průběhu hydratace. Nastává tak nutnost znát vztahy mezi množstvími vzniklých hydratačních produktů, kvalitou vytvořené pórové struktury a vlastnostmi daných materiálů na cementové bázi.
2. Vzhledem k nízkému množství portlanditu vznikajícího při hydrataci BSA cementů se snižuje i množství potřebných pucolánů pro BSA směsi v porovnání s běžným portlandským cementem. [16] [24]

5.2.2.CFAB cementy

Ferroaluminátové belitické cementy patří společně s BSA cementy mezi tzv. cementy třetí generace. Obsahují především fáze C₄AF, C₂S, C₄AŠ a CŠ. Výsledkem je schopnost přizpůsobit množství železa a síry při pomletí s 16–25 % hm. sádrovce. CFAB cementy vyžadují nižší teplotu výpalu a mají vysokou pórovitost, což je činí křehkými.

Během hydratace ferritové fáze je možná tvorba i kalciumaluminátových fází, které jsou metastabilní a preferuje se tvorba hydrogarnetu. [25]

5.2.3.BCT cementy

The HeidelbergCement Technology Center (HTC) je jednou ze společností, která se zabývá vývojem nových a inovativních technik výpalu slínku. Jedním z nejslibnějších konceptů jsou právě belitické kalciumsulfoaluminát ternesit cementy.

Ternesit ($\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$, zkráceně $\text{C}_5\text{S}_2\text{S}$) podle předchozích studií vzniká při 1200 °C jako mezifáze místo belitu a anhydritu. Při vyšší teplotě se rozkládá právě na tyto dva minerály. Dále bylo zjištěno, že hydratace ternesitu je velmi pomalá, ale přesto může přispět k mechanické pevnosti cementů zejména v delším časovém horizontu.

Donedávna byla ternesitová fáze ve slínku považována za nereaktivní, přinejmenším při reakci s čistou vodou. Bylo však zjištěno, že za přítomnosti hliníku dochází k okamžité chemické reakci, při které vzniká pevná struktura. Po úspěšných zkouškách si v roce 2011 společnost HTC zaregistrovala šest patentů na výrobu a aplikaci slínku obsahujícího ternesit.

Z aplikace ternesitu vyplývá hned několik výhod. Jeho pozměněné chemické složení a výpal při teplotě až o 200 °C nižší vede ke snížení množství emisí CO_2 až o 30 % oproti množství emisí při výpalu běžného portlandského cementového slínku. Zároveň se tím snižuje spotřeba paliva zhruba o 10 % a spotřeba elektrické energie pro proces mletí klesá až o 15 %. [16] [26]

5.3. CSA cementy

Kalcium-sulfoaluminátové cementy jsou potenciální alternativou k obyčejným portlandským cementům. Slínky mohou být vyráběny za nižších teplot (cca 1250 °C), což vede k úspoře energie a zároveň mají menší spotřebu CaCO_3 . S tím je spojena nižší produkce CO_2 . I energie potřeba k mletí CSA slínku je nižší, protože jsou mnohem pórovitější. Obvykle obsahují 30 až 70 % yeelimitu, společně s dalšími složkami jako belit, gehlenit a hlinitan vápenatý. V přítomnosti CaSO_4 v jakékoliv podobě se tvoří ettringit společně s $\text{Al}(\text{OH})_3$. Přídavkem CaSO_4

se mění nejen poměr ettringitu k monosulfátu v hydratované sestavě, ale také se urychluje hydratační kinetika yeelimitu. Při hydrataci yeelimitu ve vodě se tvoří monosulfát (AFm fáze), ale při dostatku CaSO_4 ve formě sádry nebo anhydritu, vzniká místo toho ettringit (AFt fáze). Některé studie však poukazují na tvorbu ettringitu i bez přítomnosti síranu. Uvádí se, že v přítomnosti portlanditu dochází ke srážení menších krystalků ettringitu, které mají tendenci být expanzivní díky svému rozpínavému charakteru.

Mezi různými navrhovanými mechanismy expanzní krystalizace je široce přijímaná vysokotlaká krystalizace, při níž dochází k růstu krystalů z přesyceného roztoku. Je charakteristická tím, že vedle tepla uplatňuje i vysoký tlak. Přesycení řídí velikost pórů, kde mohou krystaly vznikat, protože například menší krystaly mají vyšší povrchovou energii, což zvyšuje jejich rozpustnost. [14–17]

6. Ekologie výroby cementu

Emisní limity a emise jsou jednou z nejdiskutovanějších problematik výroby cementu a s tím související používání různých klasických i alternativních paliv či odpadů a chemismus výroby.

Nejvíce se v cementářském průmyslu vyprodukuje emisí NO_x , což je daní za vysokou účinnost cementárny při odstraňování škodlivin, jsou způsobeny vysokou teplotou. Z cementářské pece při výpalu odchází velké množství odpadních plynů, z čehož právě dusík zaujímá 50 %. Tyto emise jsou na cementárnách omezovány specifickou filtrační technikou – selektivní nekatalytickou redukcí oxidů dusíku.

Cementářský průmysl je jedním z hlavních zdrojů produkce emisí CO_2 , přibližně pak vyprodukuje polovinu všech CO_2 průmyslových emisí. Je typickým příkladem průmyslu, kde je produkce emisí spojena, jak se spalováním tuhých paliv, tak i s procesy a chemickými reakcemi během výroby. Proces výroby obecně zahrnuje tři hlavní etapy – přípravu surovin, výpal slínku a mletí cementu. Největší produkce emisí (přímé emise, 90 %) pak spadá na výpal slínku, kdy dochází nejen ke spalování tuhých paliv, ale zároveň i k rozkladu vápence (CaCO_3) při kalcinaci surovin. Vedle toho jsou emise nepřímé (10%) spojené se spotřebou elektrické energie.

Bez ohledu na to, zda se jedná o suchý nebo mokrý způsob výroby, každý výrobní proces se skládá ze dvou mlecích procesů, nejprve surovin a pak slínku, a jednoho spalovacího procesu. Při něm je nutné zajistit dostatečnou teplotu pro rozklad surovin a následné slinování. Existují různé metody pro výpočet emisí. Jedna z preferovaných metod je založena na struktuře spotřeby paliva, jeho výhřevnosti a emisních faktorech, což vede k volbě vhodného paliva pro výrobu.

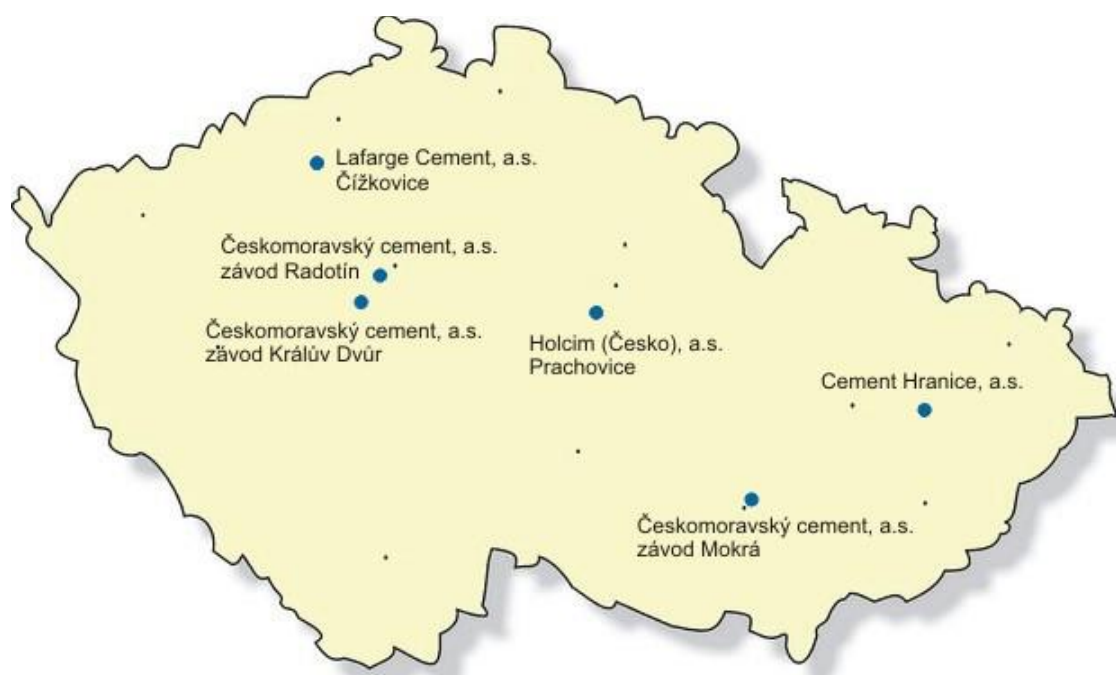
Dlouholeté jsou i zkušenosti s alternativními palivy a jejich energetickým využíváním. V českých cementárnách se jako první alternativní palivo využíval odpadní olej. V současnosti se palivem staly použité pneumatiky drcené jako součást směsných paliv vyrobených z odpadů. K získání zkušeností hlavně v oblasti spalování nízkoenergetických paliv s výhřevností do $10 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ přispělo zkoumání spalování vysušených městských čistírenských kalů. Další krok pak představují paliva z vytríděných složek směsného komunálního odpadu na základě úpravy jejich fyzikálních, biologických nebo chemických vlastností. Spalování alternativních paliv je momentálně prováděno v režimu spoluspalování odpadů, což v praxi znamená přísnější kontrolu vzniklých emisí než při spalování základních paliv.

Vedle hledání vhodných paliv je současným trendem snižování jejich spotřeby zmenšením teploty potřebné k výpalu dané chemismem vstupních surovin. Velký význam má snižování potřebného množství CaCO_3 , který se při výpalu rozkládá na CaO (56 % hmotnosti vápence) a CO_2 (44 % hmotnosti vápence). Je tedy žádoucí hledat alternativy ke slínku portlandskému, které pro svou výrobu spotřebují méně vápence, jako například slínky belitické. To příznivě odlehčuje i ekologickou zátěž spojenou se samotnou těžbou vápence. Zároveň se žádá, co největší čistota vstupních surovin. [12] [18] [21]

7. Výroba cementu v České republice

V České republice máme v současné době čtyři významné výrobce cementu, kteří se spojili do Svazu výrobců cementu ČR v roce 2002 po dlouholeté spolupráci s vápenickou obcí v rámci tehdejšího Svazu výrobců cementu a vápna. Čeští cementáři se rovněž stali členy evropské asociace výrobců cementu Cembureau, odkud čerpají zkušenosti výrobců z celé Evropy. Těmito čtyřmi

výrobci jsou Českomoravský cement, a.s. s výrobními závody Mokrý, Radotín a prodejním terminálem v Králově Dvoře spadající do koncernu Heidelberg Cement Group, další je se závodem v Prachovicích CEMEX Czech Republic, s.r.o., v Čížkovicích se nachází závod Lafarge Cement, a.s. spadající do skupiny LafargeHolcim a posledním a neméně důležitým výrobcem je Cement Hranice, akciová společnost, která je součástí skupiny Buzzi. Výrazná obnova a modernizace závodů proběhla za účasti silných zahraničních partnerů a díky tomu jsou cementárny v ČR na evropské špičce z hlediska technologického, ale i ekologického.

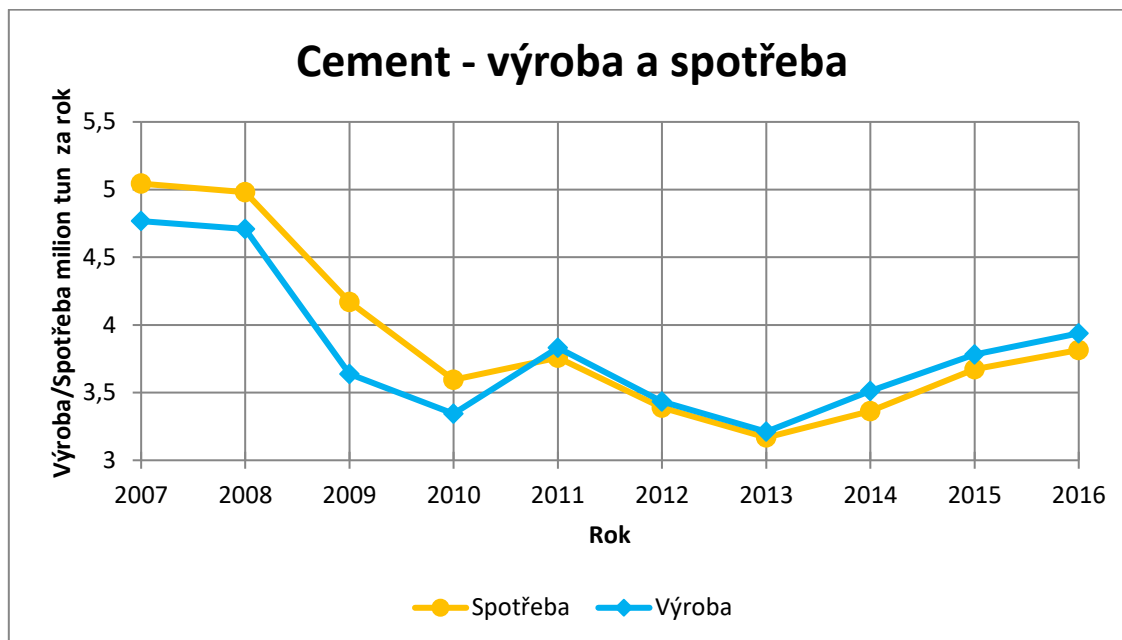


Obr. č. 6: Cementárny v České republice [22]

Všechny cementářské pece, které jsou v současnosti v provozu, jsou konstruovány pro suchý výrobní způsob s vícestupňovým výměníkem, v některých případech vybavené předkalcinátorem a doplňovány bypassovým systémem.

Z hlediska produkce je Česká republika ve světovém žebříčku na nižších příčkách s několika miliony tun cementu za rok, zatímco prvenství si dlouhodobě udržuje Čína s produkcí až 2480 milionů tun za rok (r. 2014). Za posledních jedenáct let byla nejvyšší produkce cementu v České republice v roce 2007 celkem s 4,767 miliony tun a nejnižší pak v roce 2013, kdy se dosáhlo produkce

3,211 milionu tun. Od té doby má produkce cementu stoupající charakter a podobně se vyvíjí i křivka domácí spotřeby. Od roku 2011 výroba převyšuje domácí spotřebu. [18–20]



Obr. č. 7: Graf výroby a spotřeby cementu v České republice od r. 2007 [18]

8. Stanovení fázového složení slínku

Existuje mnoho faktorů ovlivňujících mikrostrukturu slínku, které způsobují vzájemnou odlišnost a jedinečnost každého slínku. Fázové složení slínků, které byly vyrobeny ve stejných pecích, se může lišit, protože výchozí surovinové moučky nejsou nikdy identické a zároveň je velmi obtížné docílit stejných podmínek výpalu. V praxi nikdy není dosaženo ideálního rovnovážného stavu, to platí hlavně tehdy, jsou-li v surovinové moučce obsažena velká zrna křemičitého písku. V takovém případě vzniknou oblasti bohaté na belit. Stanovení parametrů mikrostruktury je tedy důležité pro objasnění vlastností a chování všech stavebních látek včetně cementového slínku. Zároveň komplexnější posouzení mikrostruktury má velký přínos pro práce usilující o zkvalitnění stavebních materiálů, rozšíření sortimentu a zlepšení jejich vlastností. Hlavní znaky mikrostruktury se stanovují různými metodami, jako je rentgenová difrakční analýza nebo optická mikroskopie. [6] [17]

8.1. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Ke stanovení fázového (mineralogického) složení látek majících krystalický charakter se používá metody rentgenové analýzy založené na difrakci. Tato analýza vychází principiálně ze spojení krystalografického uspořádání látek a interakce rentgenového záření s krystalovou mřížkou látky. Každá krystalická látka obsahuje soubor rovnoběžných rovin určených Millerovými indexy (h, k, l) udávající polohu rovin v prostorové mřížce. Mezirovinná vzdálenost se značí d. Ze známých hodnot mezirovinných vzdáleností stanovených rentgenovou difrakční analýzou jsme schopni určit, jaké minerály tvoří zkoumanou látku.

Svazek rentgenových paprsků o jedné vlnové délce (monochromatický) se rozptyluje na atomech krystalu do všech směrů. Protože jsou atomy uspořádány pravidelně, vybuze sekundární záření v některých směrech zesiluje a produkuje difraktované záření vlivem interference. Takovéto záření nastane pouze mezi dvěma paprsky, které jsou rovnoběžné a zároveň se jejich dráhy liší přesně o n násobek λ , kde n je celé číslo a λ vlnová délka. Tyto podmínky vychází z požadavku, aby společný úhel rozptylu byl roven úhlu dopadu θ původního svazku a zároveň vychází z Braggovy rovnice.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (9)$$

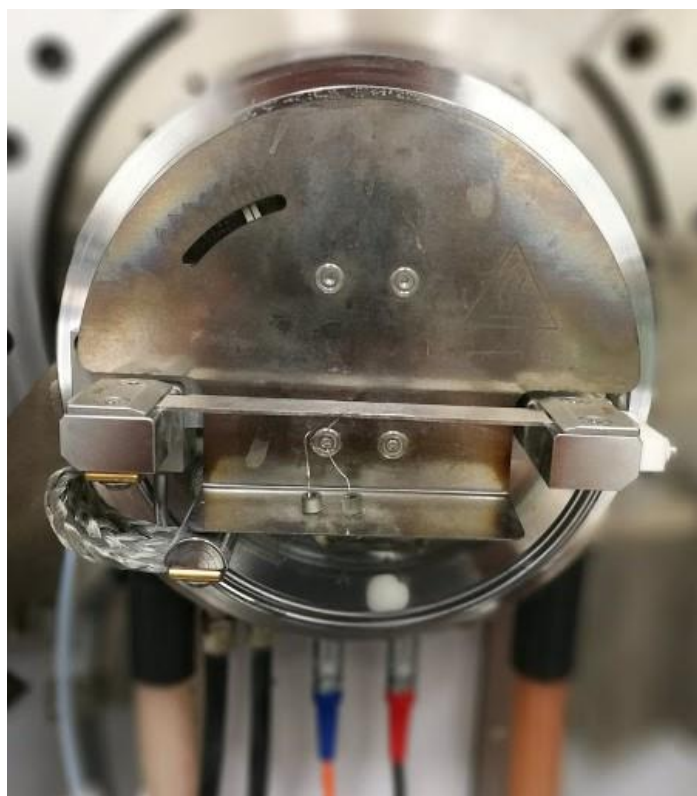
Pro analýzu se využívá rentgenových difraktografů. Výsledkem analýzy je rentgenogram (difraktogram), kde na ose x se nachází úhel difraktovaného záření 2θ a na ose y intenzita záření. Ostrá maxima intenzity se označují termínem vrchol nebo pík. Při vyhodnocování se nejprve k vyznačeným úhlům přiřadí odpovídající mezirovinná vzdálenost d, podle které dále určíme, o jaký minerál se jedná. [17]

8.1.1 HT-XRD

Vysokoteplotní prášková analýza HT-XRD (HT – high temperature) nám může poskytnout vedle fázového složení také informace o chování jednotlivých fází při vysokých teplotách. Identifikuje fázové přechody krystalických fází v závislosti na teplotě a detekuje tvorbu fází nových, které by při pokojové teplotě nevznikaly a nedaly se tedy pozorovat při běžném XRD. Vliv vysoké teploty by se dal například pozorovat a stanovit pomocí termické gravimetrie (TG) nebo

diferenční termické gravimetrie (DTG), proto se v mnoha oborech používá kombinace XRD a TG/DTG k pochopení tepelné transformace.

U HT-XRD analýzy se využívá vysokoteplotní komory HTK (high temperature chamber), kde jsou vzorky ohřívány přímo mezi ohřevnými filamenty. Design Anton Paar HTK 16N a HTK 2000N umožňuje práci při vysokých teplotách v různých atmosférách. Přístroje jsou vyrobeny z vysoce kvalitních materiálů. Vynikající stabilita polohy ohřevného filamentu, přesný lineární držák kompenzující lineární rozpínavost ohřevného filamentu a integrované nastavovací držáky pro změnu polohy i při vysokých teplotách minimalizují manipulaci se vzorkem při ohřevu. Přesná teplota vzorku je zajištěna optimalizací designu pro zajištění minimálního teplotního gradientu a dvěma termočlánky pro kontrolu a měření teploty vzorku. Pro žhavící vlákna mohou být použity různé materiály jako platina, wolfram, tantal, grafit. Od použitého materiálu žhavícího vlákna a prostředí uvnitř komory (vakuum, vzduch, inertní plyn, dusík, helium aj.) se odvíjí provozní teplota od 25 °C až do 1600 °C pro HTK 16N a do 2300 °C pro HTK 2000N. [27–28]



Obr. č. 8: Čelní pohled na základní desku vysokoteplotní komory Anton Paar HTK 2000N



Obr. č. 9: Detail na termočlánky a žhavicí vlákno vysokoteplotní komory Anton Paar HTK 2000N

8.2. Mikroskopické metody

Pomocí mikroskopických metod stanovujeme fázové složení, určujeme velikost zrn a jejich tvar. Zároveň pomocí mikroskopu můžeme sledovat i probíhající reakce.

Mikroskopických metod existuje hned několik.

- optická mikroskopie
- kvantitativní mikroskopická fázová analýza
- elektronová mikroskopie

8.2.1. Optická mikroskopie

Jedná se o jednoduchou zobrazovací metodu využívající různých přístrojů, které umožňují vyhodnocení kvalitativní i kvantitativní. Optický mikroskop pomáhá rozeznat struktury pro oko neviditelné. Skládá se z osvětlovací části, mechanické části a optické části, kterou tvoří řada objektivů a okulárů, přičemž klasické mikroskopy mají sadu objektivů nad vzorkem, existují však i invertované mikroskopy, které mají objektivy pod vzorkem.

Kvalitativní stanovení umožňuje poznání určitých znaků jako identifikaci krystalů, omezení, vývin a habitus krystalů, jejich velikost a rozložení v mikrostruktuře. Kvantitativní vyhodnocení dává poznatky o fázovém složení a jeho uspořádání.

Při optické mikroskopii můžeme pozorovat objekt, jak za normálních podmínek tzn. při atmosférickém tlaku apod., tak při změnách tlaku a teploty, jako je tomu u žárové mikroskopie. Žárová mikroskopie nám poskytuje údaje o změnách vzorku při jeho zahřívání. Vliv tlaku můžeme pozorovat u mikroautoklávu. [17] [29]

8.2.2.Kvantitativní mikroskopická fázová analýza

Jedná se o metodu, kdy je vzorek nejprve speciálně upraven a pozorování v optickém mikroskopu probíhá za současné bodové integrace (načítání). Podstatou je možnost rozlišení slínekových minerálů rozdílným zbarvením po aplikaci par kyseliny octové na povrch slínekového nábrusu. Jak reagují páry kyseliny octové se slínekovými minerály a volným CaO, vytváří se na povrchu nábrusu vrstvička reakčního produktu, jejíž tloušťka je funkcí poměru $\text{CaO}:\text{SiO}_2$, díky tomu se interferencí světla minerály výrazně zabarví. Krystaly alitu se barví do modré až modrozelené, belit se barví do hněda a volné CaO přechází z jasně žluté až do oranžové. Světlá (C_4AF) a tmavá (C_3A) mezerní hmota a periklas se nezbarví, ale i tak je můžeme identifikovat. C_3A tvoří šedé plochy a C_4AF plochy bílé, periklas se pak identifikuje podle pozitivního reliéfu.

Vedle kyseliny octové se provádí leptání dalšími vhodnými vodnými nebo alkoholickými roztoky kyselých a alkalických činidel. Účinnost každého činidla se odvíjí od jeho koncentrace, teploty a doby působení. Zároveň závisí i na mineralogickém složení slínku a podmínkách výpalu. Poréznější slínky optimálně vypálené vyžadují kratší dobu působení a někdy i nižší teplotu činidla. Účinnost různých leptacích činidel na jednotlivé fázové minerály se stanovuje experimentálně. [17] [30]

8.2.3. Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie se užívá zejména v oblastech, kde optický mikroskop nestačí. Využívá se vlnových vlastností svazku elektronů, jejichž vlnová délka λ závisí na urychlujícím napětí U . S rostoucím urychlovacím napětím klesá vlnová délka a rozlišitelnost se zlepšuje. Na základě snímání a uspořádání obrazu se rozlišuje elektronová mikroskopie rastrovací a transmisní. U transmisní elektronové mikroskopie se vzorek vkládá mezi čočky a elektrony procházejí preparátem, zatímco u rastrovací mikroskopie svazek elektronů, vzorkem neprochází, ale dopadá na něj pod určitým úhlem. [17]

II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

1. CÍL

Cílem práce je sledování fázových změn probíhajících v průběhu výpalu surovinové moučky pro výrobu slínku pomocí vysokoteplotní X-Ray difrakční (HT-XRD) analýzy.

2. Metodika

V rámci experimentální části byla testována možnost využití vysokoteplotní HT-XRD analýzy v oblasti procesu výroby slínku. Za tímto účelem byla provedena HT-XRD analýza modelové surovinové moučky pro výrobu klasického portlandského cementu a dále byla analýza provedena na surovinové moučce pro výrobu v současné době moderních nízkoenergetických slínků, konkrétně se jednalo o výrobu ternesitového slínku. Návrh složení surovinové moučky pro modelový slínek byl proveden podle Bogua a příprava ternesitového slínku byla provedena na základě chemického složení a stechiometrického poměru. Pálící režim byl zvolen na základě teoretických podkladů výroby slínku pro modelový slínek [2], [3], [5], [7] a v případě ternesitového slínku na základě předchozích studií na ÚTHD [32], [33].

3. Postup prací

Návrh složení surovinové moučky pro modelový slínek byl proveden výpočtem podle Bogua. Výsledek výpočtu fázového složení podle Bogua je často nazýván jako potenciální fázové složení. Když byl postup navržen, obecně se uvažovalo, že hlavním zdrojem problémů bylo selhání při snaze dosáhnout rovnováhy během chlazení. Výpočet vychází z předpokladu, že hlavními fázemi slínku jsou C_3S , C_2S , C_3A a C_4AF . Dále se předpokládá, že Fe_2O_3 přechází v C_4AF , pak zbývající Al_2O_3 přechází v C_3A . Z obsahu CaO se odpočítá množství náležící C_4AF , C_3A a volné vápno a dopočítají se tak rovnice k získání obsahu C_3S a C_2S . Výpočet dle Bogua pro jednotlivé slínkové minerály je následující:

$$C_3S = 4,0710 \cdot CaO - 7,6024 \cdot SiO_2 - 6,7187 \cdot Al_2O_3 - 1,4297 \cdot Fe_2O_3 \quad (10)$$

$$C_2S = -3,0710 \cdot CaO + 8,6024 \cdot SiO_2 + 5,0683 \cdot Al_2O_3 + 1,0785 \cdot Fe_2O_3 \quad (11)$$

$$C_3A = 2,6504 \cdot Al_2O_3 - 1,6920 \cdot Fe_2O_3 \quad (12)$$

$$C_4AF = 3,0432 \cdot Fe_2O_3 \quad (13)$$

Výsledkem uvedených rovnic je teoretické procentuální zastoupení jednotlivých minerálů ve slínku. [3]

Při výpočtu se vycházelo z požadovaného procentuálního zastoupení jednotlivých fází a dopočítávalo se množství vstupních surovin. Přičemž požadované množství CaO bylo přepočítáno stechiometrickým poměrem na množství vstupní suroviny, kterou byl srážený uhličitán vápenatý, $CaCO_3$, p.a. Dále se při výrobě surovinové moučky pro modelový slínek použil amorfni oxid křemičitý, SiO_2 , p.a., oxid hlinitý, Al_2O_3 , p.a. a oxid železitý, Fe_2O_3 (Fepren TP 303). Výsledné množství jednotlivých vstupních surovin je uvedeno v tabulce č. 4.

Tab. č. 4: Navržené složení modelového slínku a dávkování vstupních surovin

| Fáze | Obsah ve slínku [%] | Vstupní surovina | Obsah v moučce [%] |
|---------|---------------------|------------------|--------------------|
| C_3S | 60 | $CaCO_3$ | 79,21 |
| C_2S | 20 | SiO_2 | 14,82 |
| C_4AF | 10 | Fe_2O_3 | 2,14 |
| C_3A | 10 | Al_2O_3 | 3,83 |

Návrh složení surovinové moučky pro výrobu ternesitového slínku byl proveden na základě chemického složení ternesitu $Ca_5(SiO_4)_2SO_4$ a stechiometrických poměrů $5CaO \cdot 2SiO_2 \cdot SO_3$, viz tabulka č. 5. Jako vstupní suroviny pro výrobu surovinové moučky ternesitového slínku se použil amorfni oxid křemičitý, SiO_2 , p.a., srážený uhličitán vápenatý, $CaCO_3$, p.a. a srážený síran vápenatý dihydrát, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, p.a.

Tab. č. 5: Návrh složení surovinové moučky pro výrobu ternesitového slínku

| Oxid | Látkové množství [mol] | Surovina | Obsah v moučce [%] |
|---------|------------------------|----------------------|--------------------|
| CaO | 5 | $CaCO_3$ | 57,18 |
| SiO_2 | 2 | SiO_2 | 17,34 |
| SO_3 | 1 | $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ | 25,48 |

Postup přípravy pro surovinovou moučku modelového slínku a pro surovinovou moučku ternesitového slínku byl shodný.

Nejprve se nadávkovaly jednotlivé vstupní suroviny, celková navážka činila 200 g. Po navážení vstupních surovin došlo k mletí a současně k homogenizaci v planetovém mlýnu Pulverisette 6 od firmy Fritsch s nastavitelnou dobou mletí a počtem otáček, mlecí zařízení se skládá z misky a 25 mlecích těles (koulí). Mletí a homogenizace se prováděly v optimalizovaném režimu, který sestává z mletí nejprve za sucha při 350 otáčkách po dobu 15 minut a poté s přidavkem vody 5 minut při stejných otáčkách. Následně byla zhomogenizovaná směs vysušena v horkovzdušné sušárně Binder FD 53 při teplotě 40 °C po dobu 24 hodin. Po vysušení byly vzorky uloženy do zipového PVC sáčku, který byl následně uložen do uzavíratelného boxu společně se silikagelem. Před zahájením HT-XRD analýzy byly vzorky opět pomlety v planetovém mlýnu po dobu 2 minut při 350 otáčkách.

HT-XRD analýza byla provedena na difraktografu Empyrean firmy PANalytical osazeným vysokoteplotní komorou Anton Paar HTK 2000N s platinovým žhavicím vláknem, na které se přenesla surovinová moučka. Před zahájením měření bylo nutné provést nastavení průběhu analýzy sestávající z rozsahu teplot, izotermických výdrží a úhlového rozsahu měření.

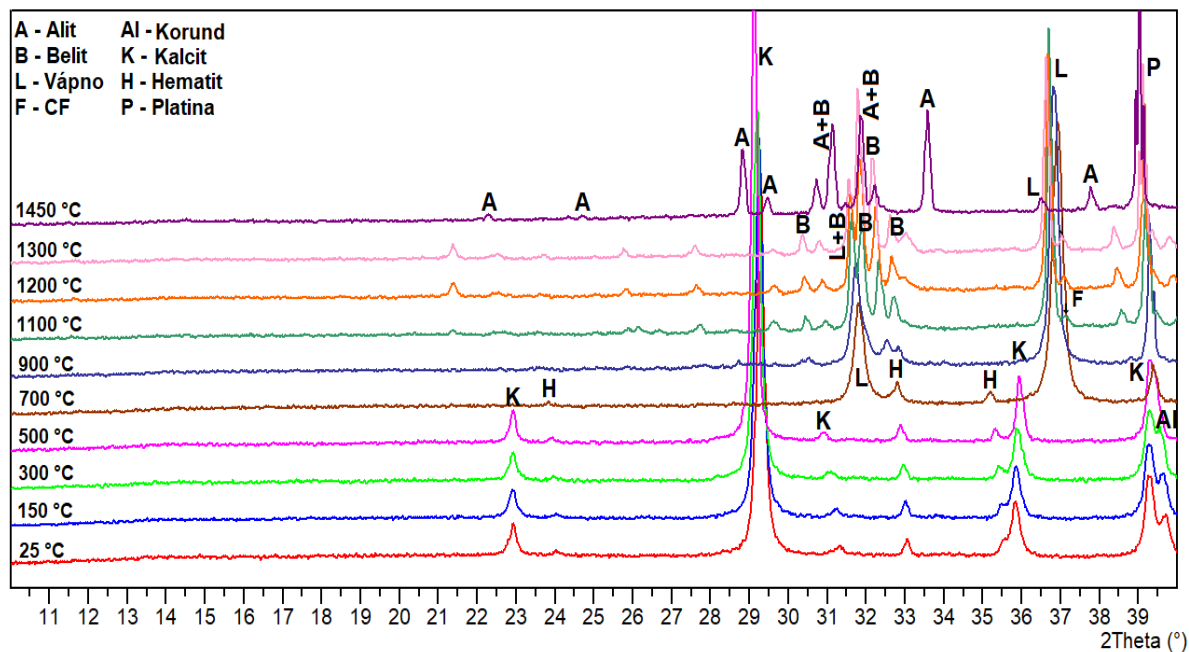
Parametry měření:

- rozsah teplot modelového slínku 25–1450 °C
- rozsah teplot ternesitového slínku 25–1250 °C
- nárůst teploty 30 °C/min
- úhlový rozsah měření 10–40° 2 θ
- liniový scan 8 min
- záření Cu K – alpha
- vlnová délka $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$
- napětí (kV)/proud (mA): 45/40.

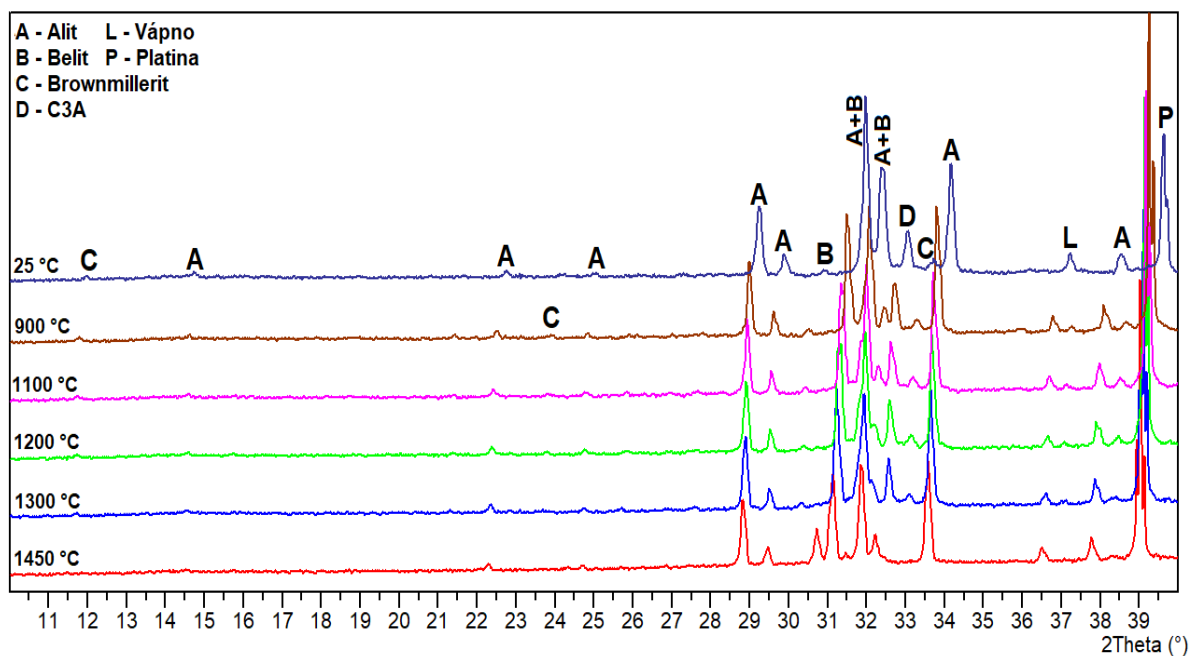
Výstupem této analýzy byla sada rentgenogramů, u kterých bylo následně vyhodnoceno kvalitativní fázové složení při jednotlivých teplotách výpalu pomocí programu HighScore Plus a databází PDF (Powder Diffraction Files) a ICSD (Inorganic Chemistry Structure Database).

4. Vyhodnocení

Průběh rentgenogramů výpalu a chlazení modelové surovinové moučky pro portlandský slínek je znázorněn na obr. č. 10 a 11.



Obr. č. 10: Rentgenogram průběhu výpalu modelové surovinové moučky



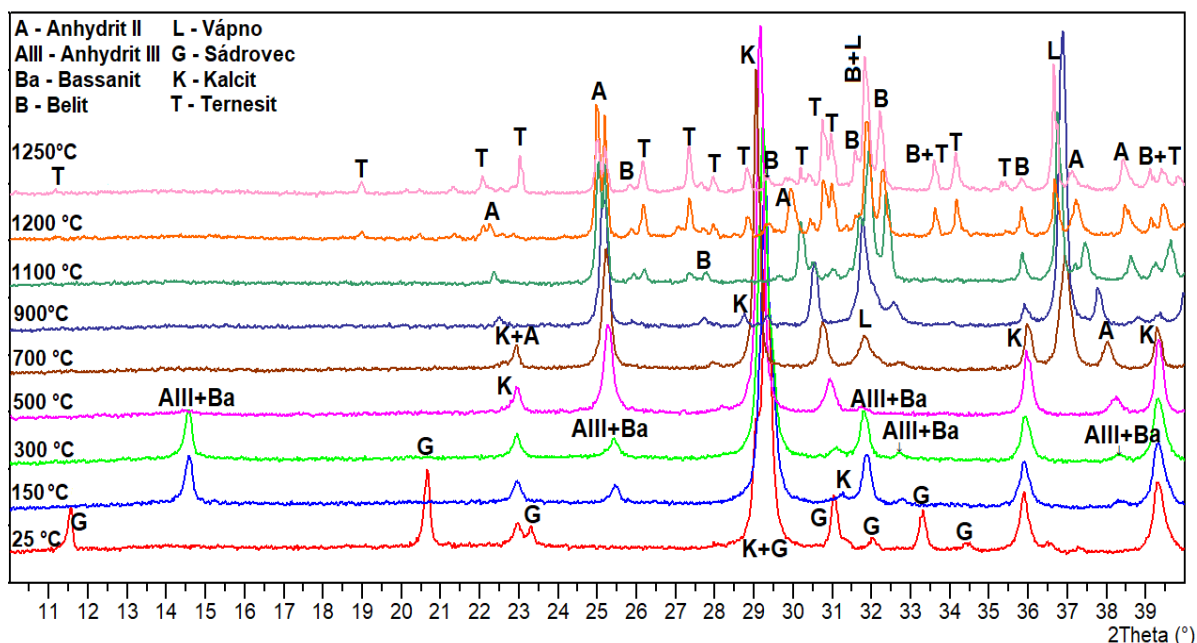
Obr. č. 11: Rentgenogram chlazení modelového portlandského slínku

Na základě průběhů rentgenogramů při jednotlivých teplotních intervalech lze říci:

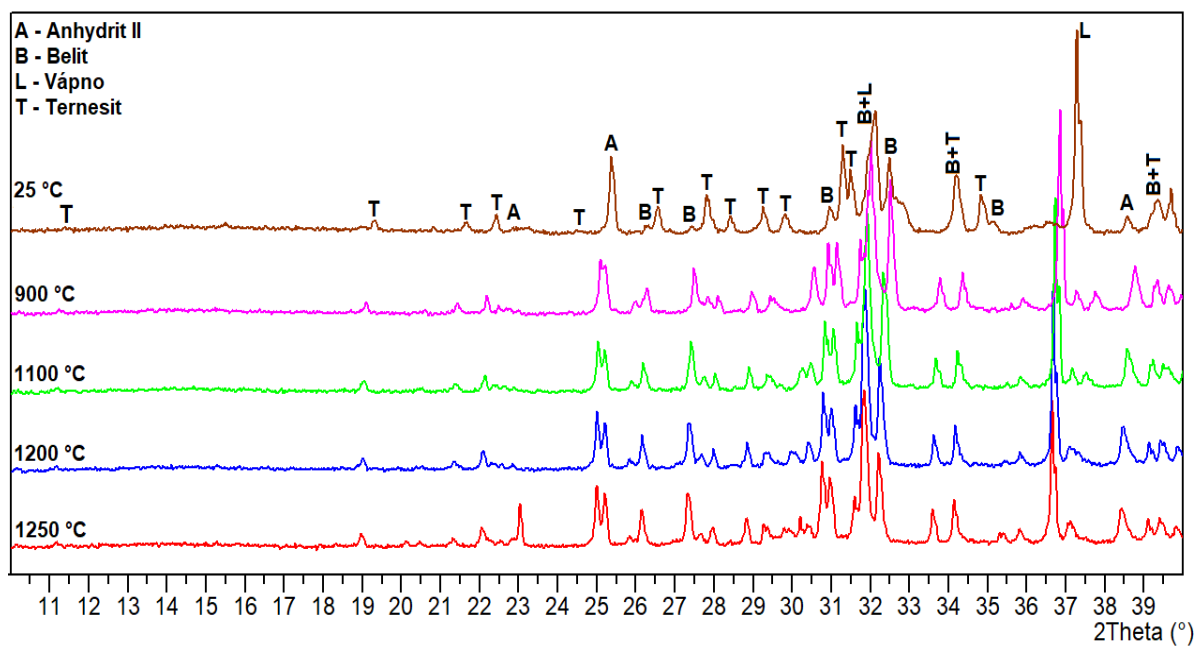
- První záznam byl proveden při laboratorní teplotě 25 °C, na kterém můžeme vidět základní difrakční linie vstupních surovin CaCO_3 v podobě kalcitu ($d=3,035 \text{ \AA}$, intenzita 100 %), hematitu, Fe_2O_3 ($d=2,699 \text{ \AA}$, intenzita 100 %) a korund, Al_2O_3 . Linie křemene nejsou viditelné, protože se použil amorfnní SiO_2 a jediné co by mohl způsobovat, je tzv. zvýšené pozadí.
- Se zvyšující se teplotou výpalu byly rentgenogramy totožné až do 500 °C, identifikovány byly difrakční linie kalcitu, hematitu a Al_2O_3 bez zásadní změny.
- Na rentgenogramu pro teplotu 700 °C došlo k výrazné změně, difrakční linie kalcitu vymizely v důsledku rozkladu na CaO a CO_2 , dominantními se zde staly linie vápna, CaO ($d=2,777 \text{ \AA}$, intenzita 36 %, $d=2,406 \text{ \AA}$, intenzita 100 %). A dále přetrvávaly linie Fe_2O_3 .
- Při teplotě 900 °C byly identifikovány prvopočátky tvorby slínkového minerálu belitu, C_2S ($d=2,794 \text{ \AA}$, intenzita 100 %).
- S dalším zvyšováním teplot od 900 °C do 1300 °C linie vápna postupně klesala. V úhlovém rozsahu 21–28 °2Theta byly pozorovány difrakční linie, které nebylo možné jednoznačně identifikovat. Může se jednat o nízkovápenaté slínkové minerály, jako jsou například CA , CF a C_2F , které vznikají substitucí ze základních složek vstupujících do reakce. Zároveň docházelo k růstu linií belitu.
- Při maximální teplotě výpalu, která byla 1450 °C, byly na rentgenogramech identifikovány dominantní linie alitu, C_3S ($d=3,056 \text{ \AA}$, intenzita 60 %, $d=2,789 \text{ \AA}$, intenzita 100 %) a belitu a vedle toho marginální linie C_3A a C_4AF . Difrakční linie vápna je minimální.
- Po výpalu nastoupil proces chlazení. Průběh rentgenogramů byl během chlazení shodný, maximálně se lišil v intenzitách jednotlivých linií a identifikovány byly opět minerály typické pro portlandský slínek, jak je uvedeno výše při teplotě výpalu 1450 °C. Zároveň bylo stále přítomné volné vápno.
- Ve všech rentgenogramech od 900 °C po maximální teplotu výpalu 1450 °C a ve všech rentgenogramech procesu chlazení se objevila na úhlu 39 °2Theta difrakční linie platiny, což lze přisuzovat tomu, že při této teplotě

došlo k popraskání vzorku a RTG záření dopadlo na nosič vzorku, a tak byl detekován materiál, ze kterého byl nosič vyroben.

Průběh rentgenogramů výpalu a chlazení v HTK komoře pro ternesitový slínek je znázorněn na obr. č. 12 a 13.



Obr. Č. 12: Rentgenogram průběhu výpalu moučky pro výrobu ternesitu



Obr. Č. 13: Rentgenogram procesu chlazení ternesitového slínku

Na základě průběhů rentgenogramů při jednotlivých teplotních intervalech lze říci:

- Při počáteční teplotě 25 °C byly identifikovány základní difrakční linie, které náleží vstupním materiálům: sádrovec, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d=7,630 \text{ \AA}$, intenzita 100 %) a vápenec (kalcit), CaCO_3 ($d=3,035 \text{ \AA}$, intenzita 100 %). Linie křemene, SiO_2 nejsou viditelné, jelikož byl použit v amorfnní podobě.
- V dalším intervalu od 150 °C do 300 °C vymizely linie sádrovce a byly identifikovány produkty jeho dehydratace: bassanit, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ($d=6,013 \text{ \AA}$, intenzita 80 %, $d=3,006 \text{ \AA}$, intenzita 100 %) a anhydrit III, CaSO_4 ($d=6,053 \text{ \AA}$, intenzita 100 %, $d=3,026 \text{ \AA}$, intenzita 49 %). Tyto minerály nelze jednoznačně odlišit, protože mají shodné píky. Předpoklad je takový, že při teplotě 150 °C se jedná primárně o bassanit, který při vyšších teplotě 300 °C volně přechází na anhydrit III. Zároveň je stále viditelná linie kalcitu.
- Při teplotě 500 °C linie anhydritu III zanikly a objevily se linie anhydritu II, CaSO_4 ($d=3,499 \text{ \AA}$, intenzita 100 %). Kalcit byl stále přítomný.
- Při 700 °C došlo k dílčímu rozkladu kalcitu, protože byly identifikovány linie vápna, CaO ($d=2,777 \text{ \AA}$, intenzita 36 %, $d=2,406 \text{ \AA}$, intenzita 100 %). Vedle toho je stále přítomný anhydrit II.
- Při teplotě 900 °C byly zaznamenány počátky tvorby belitu, C_2S ($d=2,794 \text{ \AA}$, intenzita 100 %).
- Při 1100 °C byl identifikován bazální pík náležející ternesitu, $\text{C}_5\text{S}_2\text{S}$ ($d=2,852 \text{ \AA}$, intenzita 100 %).
- Se zvyšující se teplotou až na 1250 °C docházelo k růstu difrakční linií ternesitu a belitu. Dále jsou stále viditelné linie nezreagovaných částí jako například vápna.
- Po výpalu nastoupil proces chlazení, který se zaznamenal na rentgenogramy při teplotách 1200 °C až 25 °C a v jeho průběhu byl pozorován postupný rozklad ternesitu na anhydrit II a belit. Při závěrečném záznamu při laboratorní teplotě 25 °C byly identifikovány linie ternesitu, anhydritu II a belitu.

DISKUZE A ZÁVĚR

Dle zadání se bakalářská práce zabývala studiem fázových transformací při výpalu surovinové moučky pro výrobu slínku pomocí vysokoteplotní HT-XRD analýzy.

V rámci teoretické části byl popsán portlandský cement jako vícefázový komplexní materiál, jehož vlastnosti se odvíjí od výběru vstupních surovin a jejich dávkování v poměru podmíněném stanovenými moduly. Vedle technologie výroby se v této části práce objevuje popis technologie slinování, respektive proces výpalu a děje s ním spojené, které dávají vzniknout typickým slínkovým minerálům. Několik stran bylo věnováno tématu výroby a využití dalších cementových slínků s odlišným mineralogickým složením a způsobem výroby zaměřeným především na snížení množství emisí CO₂. Problematika emisí je dále přiblížena v kapitole ekologie výroby cementu. V závěru teoretické části je uvedeno několik metod, které se používají ke stanovení fázového složení slínku jako například HT-XRD analýza.

V experimentální části se využilo vysokoteplotní HT-XRD analýzy pro sledování transformací v průběhu výpalu dvou surovinových mouček, modelové pro výrobu klasického portlandského slínku a druhé pro výrobu ternesitového slínku. Pálící režim byl volen tak, aby se během výpalu na rentgenogramech objevily změny, které jsou popsány v teorii výpalu. Ve vyhodnocení jednotlivých záznamů došlo k dílčímu popisu průběhu fázových transformací u obou slínků během výpalu, které do jisté míry korespondovaly s teoretickými poklady. V případě modelové surovinové moučky byl pozorován, mezi teplotou 500 °C a 700 °C, rozklad vápence na vápno, od teploty 900 °C pak prvopočátky vzniku belitu a při teplotě 1450 °C dominantní linie alitu. Při HT-XRD analýze ternesitového slínku byla pozorována, do teploty 500 °C, dehydratace sádrovce na bassanit, anhydrit III a anhydrit II, při teplotě 700 °C rozklad vápence na vápno a od teploty 900 °C vznik belitu a s rostoucí teplotou vznik ternesitu, reakcí belitu a anhydritu. Vypálený ternesitový slínek při nejvyšší teplotě obsahoval vedle ternesitu, také belit, anhydrit a volné vápno. V chlazení ternesitového slínku docházelo k rozkladu ternesitu na anhydrit a belit. Výsledný slínek by se tak dal označit jako ternesito-belitický.

Porovná-li se provedená analýza ternesitového slínku s výsledky v rámci diplomové práce [32], kde výpal ternesitu probíhal v laboratorní peci při teplotě výpalu 1150 °C a 1200 °C, nebylo dosaženo zcela stejného výsledku, jelikož v laboratorní peci došlo k dokonalé syntéze ternesitu, obsah belitu a anhydritu byl nepatrný. V tomto lze spatřovat jedno negativum HTK komory, kdy má vzorek tvar tenké vrstvičky a nemusí docházet k dokonalé reakci. Ve zmiňované diplomové práci byl vzorek upěchován do platinového kelímku.

Přestože využití HTK komory představuje snadnou a rychlou analýzu pro sledování fázových změn, lze u ní najít i několik nevýhod. Pokud dochází během výpalu k tvorbě taveniny, může docházet k poškození platinového nosiče vzorků. Při vysoké teplotě může dojít k popraskání vzorku, jako tomu bylo u modelové surovinové moučky, kdy se na rentgenogramech objevil pík náležející platině. RTG záření dopadlo na žhavicí vlákno a detekoval se materiál, ze kterého bylo vyrobeno. Vedle toho je dalším negativem teplotní roztažnost při vysokých teplotách, což se na rentgenogramech projevilo posunem píků. Bylo tedy nutné při jejich vyhodnocování vycházet ze známých minerálů, které nemají mnoho difrakčních linií, proto je nezbytná znalost probíhajících procesů vedoucích ke vzniku těchto minerálů. Jako takový etalon, podle kterého se prováděla korekce, bylo vápno, jenž má pouze dvě výrazné difrakční linie v úhlovém rozsahu 10–40 °2Theta ($d=2,777 \text{ Å}$, intenzita 36 %, $d=2,406 \text{ Å}$, intenzita 100 %).

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] PEŘKA, Lukáš. *Druhy a složení cementů podle ČSN EN 197-1: TP 2.4*. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě vydává Informační centrum ČKAIT, 2011, 17 s. ISBN 978-80-87438-13-8.
- [2] VAVŘÍN, František. *Maltoviny*. 2. nezm. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1974, 250 s.
- [3] TAYLOR, H. F. W. *Cement Chemistry*. Londýn: Thomas Telford 1997, 495 s. ISBN 0-7277-2592-0.
- [4] BARTOŠ, Robert. *Cement, jeho výroba a zkoušení*. V Brně: Robert Bartoš, 1938, 25 s.
- [5] HEWLETT, Peter C. *Lea's chemistry of cement and concrete*. 4. ed. Oxford: Elsevier, 2004, 1057 s. ISBN 0-7506-6256-5.
- [6] AITCIN, Pierre-Claude. *Vysokohodnotný beton*. 1. vyd. Praha: ČKAIT, 2005, 320 s. ISBN 80-86769-39-9.
- [7] ŠAUMAN, Zdeněk. *Maltoviny I*. Brno: PC-DIR, 1993. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-214-0509-0.
- [8] *Cement, Lime and Magnesium Oxide Manufacturing Industries*, 2010 [online]. Dostupné z: http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/clm_bref_0510.pdf
- [9] LI, X., SHEN, X., XU, J., LI, X., MA, S. Hydration properties of the alite–ye'elimite cement clinker synthesized by reformation, *Construction and Building Materials* [online]. 2015, vol. 99, s. 254–259
DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2015.09.040](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.09.040)
- [10] HU, Y., LI, W., MA, S., WANG, Q., ZOU, H., SHEN, X. The composition and performance of alite-ye'elimite linker produced at 1300 °C, *Cement and Concrete Research* [online]. 2018, vol. 107, s. 41–48
DOI: [10.1016/j.cemconres.2018.02.009](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.02.009)
- [11] MA, S., SNELLING, R., LI, X., SHEN, X., SCRIVENER, K. L. Alite-ye'elimite cement: Synthesis and mineralogical analysis, *Cement and Concrete Research* [online]. 2013, vol. 45, s. 15–20
DOI: [10.1016/j.cemconres.2012.10.020](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.10.020)
- [12] STANĚK, T., SULOVSKÝ, P. Active low-energy belite cement, *Cement and Concrete Research* [online]. 2015, vol. 68, s. 203–210

- DOI: [10.1016/j.cemconres.2014.11.004](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.11.004)
- [13] KACIMI, L., SIMON-MASSERON, A., SALEM, S., GHOMARI, A., DERRICHE Z. Synthesis of belite cement linker of high hydraulic reactivity, Cement and Concrete Research [online]. 2009, vol. 39, č. 7, s. 559–565
DOI: [10.1016/j.cemconres.2009.02.004](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.02.004)
- [14] WINNEFELD, F., MARTIN, L. H. J., MÜLLER, C. J., LOTHEBACH, B. Using gypsum to control hydration kinetics of CSA cements, Construction and Building Materials [online]. 2017, vol. 155, s. 154–163
DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2017.07.217](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.217)
- [15] CHAUNSALI, P., MONDAL, P. Physico-chemical interaction between mineral admixture and OPC-calciumsulfoaluminate (CSA) cements and it's influence on early-age expansion, Cement and Concrete Research [online]. 2016, vol. 80, s. 10–20 DOI: [10.1016/j.cemconres.2015.11.003](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.11.003)
- [16] SHEN, Y., QIAN, J., HUANG, Y., YANG, D. Synthesis of belite sulfoaluminate-ternesite cements with phosphogypsum, Cement and Concrete Composites [online]. Vol. 63, s. 67–75 DOI: [10.1016/j.cemconcomp.2015.09.003](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.09.003)
- [17] LACH, Vladimír, DAŇKOVÁ, Marcela. Mikrostruktura stavebních látek. 2. vyd. Brno: Vysoké učení technické, 1991, 178 s. ISBN 80-214-0309-8
- [18] Svaz výrobců cementu ČR, Přínos cementáren k čistotě ovzduší, Odpadové fórum [online]. 2016 Dostupné z: <https://www.svcement.cz/dokumenty/publikace/>
- [19] Materiály pro stavbu a Stavitel pro odborníky ve stavebnictví [online]. Dostupné z: https://imaterialy.dumabyt.cz/rubriky/aktuality/prumysl-a-obchod/vyroba-cementu-v-cr-loni-mezirocne-vzrostla-o-4-1-procenta_45007.html
- [20] The Statistic Portal [online]. Dostupné z: <https://www.statista.com/statistics/267364/world-cement-production-by-country/>
- [21] ZHANG, C., HAN, R., YU, B. Accounting process-related CO2 emissions from global cement production under Shared Socioeconomic Pathways, Journal of Cleaner Production [online]. 2018, vol. 184, s. 451–465
DOI: [10.1016/j.jclepro.2018.02.284](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.284)
- [22] JIRÁSEK, J., VAVRO, M. Nerostné suroviny a jejich využití, Vysoká škola báňská – technická univerzita Ostrava [online]. 2007, Dostupné z: http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka_pojiva.html

- [23] Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Vom Mineral zum Material, Universität Freiburg [online]. Dostupné z:
http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Vorlagen/min_mat_6_1.pdf
- [24] ŽIVICA, V. Properties of blended sulfoaluminate belite cement, Construction and Building Materials [online]. 2000, vol. 14, s. 433–437
DOI: [10.1016/S0950-0618\(00\)00050-7](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(00)00050-7)
- [25] IACOBESCU, R. I., PONTIKES, Y., KOUMPOURI, D., ANGELOPOULOS, G. N. Synthesis, characterization and properties of calcium ferroaluminate belite cements produced with electric arc furnace steel slag as raw material, Cement and Concrete Composites [online]. 2013, vol. 44, s. 1–8
DOI: [10.1016/j.cemconcomp.2013.08.002](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.08.002)
- [26] Heidelberg cement group, New Type of Clinker: Ternesite Clinker [online].
Dostupné z: <https://www.heidelbergcement.com/en/new-type-of-clinker>
- [27] Anton Paar, HTK 16N/HTK 2000N High-Temperature Chambers [online].
Dostupné z: <https://www.anton-paar.com/?eID=documentsDownload&document=55333&L=8>
- [28] SONG, H., JEONG, Y., BAE, S., JUN, Y., YOON, S., OH, J. E. A study of thermal decomposition of phases in cementitious systems using HT-XRD and TG, Construction and Building Materials [online]. 2018, vol. 169, s. 648–661
DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2018.03.001](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.001)
- [29] KARASOVÁ, A., NISTOR, A. Optická (světelná) mikroskopie, Vysoká škola chemicko-technologická [online]. Dostupné z:
https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/8_cFAA.pdf?redirected
- [30] KOPEC, J. Srovnání výsledků optických a instrumentálních metod analýzy mineralogického složení cementového slínku, Brno 2017, 28 s., Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav geologických věd. Vedoucí práce Mgr. Dalibor Všianský, Ph.D.
- [31] DE LA TORRE, A., ARANDA, M. A., DE AZA, A. H., PENA, P. S., DE AZA, S. Belite Portland Clinkers. Synthesis and Mineralogical Analysis, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio [online]. 2005, vol. 44, s. 185–191
DOI: [10.3989/cyv.2005.v44.i3.433](https://doi.org/10.3989/cyv.2005.v44.i3.433)
- [32] Bc. Matěj Hrdina Ověření možnosti syntetické přípravy ettringitu a thaumasitu. Brno, 2014. 104 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta

stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.

[33] Silvie Klásková Syntetická příprava a vlastnosti thaumasitu. Brno, 2017. 87 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|---|----|
| Obr. č. 1: Vznik základních slínkových minerálů v závislosti na teplotě výpalu [23] | 10 |
| Obr. č. 2: Oblast koexistence C3S, C2S a C3A v ternárním diagramu soustavy CaO – SiO ₂ – Al ₂ O ₃ [6] | 12 |
| Obr. č. 3: Modifikační přeměny alitu v závislosti na teplotě výpalu [3] | 13 |
| Obr. č. 4: Modifikační přeměny belitu v závislosti na teplotě [31] | 13 |
| Obr. č. 5: Mikrostruktura cementového slínku bohatého na belit [12] | 20 |
| Obr. č. 6: Cementárny v České republice [22] | 25 |
| Obr. č. 7: Graf výroby a spotřeby cementu v České republice od r. 2007 [18] | 26 |
| Obr. č. 8: Čelní pohled na základní desku vysokoteplotní komory Anton Paar HTK 2000N | 28 |
| Obr. č. 9: Detail na termočlánky a žhavicí vlákno vysokoteplotní komory Anton Paar HTK 2000N | 29 |
| Obr. č. 10: Rentgenogram průběhu výpalu modelové surovinové moučky | 35 |
| Obr. č. 11: Rentgenogram chlazení modelového portlandského slínku | 35 |
| Obr. č. 12: Rentgenogram průběhu výpalu moučky pro výrobu ternesitu | 37 |
| Obr. č. 13: Rentgenogram procesu chlazení ternesitového slínku | 37 |

SEZNAM TABULEK

| | |
|---|----|
| Tab. č. 1: Základní složky portlandského cementového slínku [8] | 15 |
| Tab. č. 2: Značení druhů cementu dle směsnosti [1] | 15 |
| Tab. č. 3: Dělení cementu dle pevnostní třídy a požadavky na mechanické vlastnosti uvedené jako charakteristické hodnoty [1] | 16 |
| Tab. č. 4: Navržené složení modelového slínku a dávkování vstupních surovin | 33 |
| Tab. č. 5: Návrh složení surovinové moučky pro výrobu ternesitového slínku | 33 |